

INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS MINERAIS COMERCIAIS E PRODUZIDOS
POR MOAGEM OTIMIZADA NAS DIFERENTES ESCALAS DE TAMANHO E
NATUREZA EM PASTAS VISANDO APLICAÇÃO NA CIMENTAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO

Yemcy Calcina Flores

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares
Romildo Dias Toledo Filho

Rio de Janeiro
Maio de 2017

INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS MINERAIS COMERCIAIS E PRODUZIDOS
POR MOAGEM OTIMIZADA NAS DIFERENTES ESCALAS DE TAMANHO E
NATUREZA EM PASTAS VISANDO APLICAÇÃO NA CIMENTAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO

Yemcy Calcina Flores

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Luís Marcelo Marques Tavares, Ph.D.

Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro, D.Sc.

Prof. Paula Mendes Jardim, D.Sc.

Quím. Cristiane Richard de Miranda, D.Sc.

Eng. Otávio da Fonseca Martins Gomes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2017

Flores, Yemcy Calcina

Incorporação de aditivos minerais comerciais e produzidos por moagem otimizada nas diferentes escalas de tamanho e natureza em pastas visando aplicação na cimentação de poços de petróleo/ Yemcy Calcina Flores. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXII, 173 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares

Romildo Dias Toledo Filho

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 141-164.

1. Adições minerais. 2. Moagem ultrafina. 3. Pastas para poços. I. Tavares, Luís Marcelo Marques *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Apreendi que devemos sempre agradecer por tudo que acontece em nossas vidas, por isso: Obrigado meu Deus por tudo!

Agradeço a, minha mãe adorada Daria, que sempre lutou pelos seus filhos. Apreendi tantas coisas importantes com ela e também pela confiança deposita, que não existem palavras pela gratidão, uma grande pessoa. Também agradeço ao meu pai, Gerber, e aos meus irmãos, Klinder, Herbert e Diego, pelo grande carinho, conselhos e motivações que foram chave nesta etapa de desenvolvimento do doutorado.

Agradeço ao meu grande companheiro e amigo, Alessandro, pela amor e apoio incondicional. Quando parecia nada dar certo, ele reafirmava que amanhã será melhor. Além de acreditar no meu esforço, ele ainda compartilhou seus conhecimentos e experiência na elaboração do texto.

Agradeço a meus orientadores, Luís Marcelo e Romildo, pela confiança, apoio por todos os ensinamentos acadêmicos que tem sido muito importante durante o desenvolvimento do meu doutorado e da minha formação profissional. Agradeço a Guilherme por todas as vezes do plantão tira-dúvidas, paciência e o apoio nos ensaios que ajudaram de forma significativa para desenvolver esta pesquisa.

Agradeço à Universidade Federal do Rio de Janeiro, em especial ao Programa de Engenharia Metalurgia e de Materiais e ao Programa de Engenharia Civil. A toda equipe do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) pela colaboração e apoio prestados durante a execução deste trabalho. Ao Laboratório de Estruturas (Labest) e ao corpo técnico (Renan, Marcio, Hidekel, Alessandro, Adailton, Rosângela e Eduardo) pela colaboração dada durante as atividades experimentais e pela realização dos inúmeros ensaios que originaram os resultados necessários para a conclusão deste trabalho. Também à Luzidelle (agendamentos para as reuniões com o prof. Romildo), Paulinho (in memória), pelo apoio na solicitação de compras e Sandra (sempre prestativa e carinhosa), pelo suporte nos tramites acadêmicos.

Agradeço à Luciane pelo carinho, os abraços incondicionais, a paciência, aos bons conselhos e por ter compartilhado sua experiência e conhecimento, mas acima de tudo

por sua amizade. Agradeço também aos meus amigos Rangler, Mariana, Daniel (atualmente na marinha), Glaucio, Anderson, Emerson, por seu apoio que contribuíram neste trabalho. Agradeço ainda a Reyla, Iolanda, Otávio, Samantha, pelo compartilhamento das informações, debates de resultados e, acima de tudo, pelos papos descontraídos que sempre finalizava com os conselhos e apoio.

Agradeço a Vivian e a Camila por esclarecerem alguns conceitos presente no trabalho.

Agradeço a todos que cooperaram para a conclusão do programa experimental: Leila (NUCAT/COPPE); Reiner, Jaqueline, Thais e Antonieta (CETEM); Marta e Adriana (MEV/COPPE); Robert, Aline e Paulo (CENPES), Aline (COPPE/LMU).

Às empresas Mineração Jundu S.A. e Mineração Monte Pascoal Ltda. pela doação de materiais.

Agradeço à CAPES, e à PETROBRAS pelo financiamento da pesquisa. Agradeço ainda ao CEFET- Angra dos Reis pela liberação, nestes dois últimos anos, para a finalização do doutorado.

“O homem que removeu uma montanha
começou carregando pequenas pedras. ”

(Provérbio Chinês)

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS MINERAIS COMERCIAIS E PRODUZIDOS
POR MOAGEM OTIMIZADA NAS DIFERENTES ESCALAS DE TAMANHO E
NATUREZA EM PASTAS VISANDO APLICAÇÃO NA CIMENTAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO

Yemcy Calcina Flores

Maio/2017

Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares

Romildo Dias Toledo Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O benefício do uso de partículas ultrafinas e nanopartículas na síntese de materiais tem sido demonstrado, por exemplo, nas indústrias cerâmica e química, mas pouco se sabe sobre a influência do tamanho de partículas de adições minerais no desempenho de pastas para cimentação de poços petrolíferos. Assim, este trabalho avaliou o efeito da incorporação de diferentes adições minerais (quartzo, quartzo ultrafino, sílica ativa, nanossílica, metacaulim e metacaulim ultrafino) em pastas de cimento Portland. O quartzo e o metacaulim ultrafinos foram produzidos em laboratório por meio de moagem de alta energia, enquanto as demais adições minerais utilizadas foram produtos comerciais. Foram avaliadas as propriedades físicas, bem como o comportamento nos estados fresco e endurecido de pastas de cimento contendo 2,5% em massa de adições minerais como substitutos do cimento, além de realizados estudos de hidratação. Observou-se que as adições minerais ultrafinas (exceção ao QZ2) e nanométrica aumentaram a resistência a compressão a poucas idades das pastas, além de refinar a estrutura de poros, modificando a quantidade e os tipos de produtos de hidratação. O metacaulim ultrafino apresentou comportamento comparável ao da sílica ativa, apesar de ter sido influenciado pelo dispersante HMPNa, nas primeiras horas de hidratação. Contudo, a nanossílica apresentou-se mais reativa que as demais adições minerais.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INCORPORATION OF COMMERCIAL MINERAL ADDITIVES AND PRODUCED
BY OPTIMIZED GRINDING AT THE DIFFERENTS SIZE RANGE AND
NATURES IN PASTES AIMING APPLICATION IN OIL WELL CEMENTING

Yemcy Calcina Flores

May/2017

Advisors: Luís Marcelo Marques Tavares
Romildo Dias Toledo Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The benefit of using ultrafine and nanometer size particles in the synthesis of materials has been demonstrated in various industries (ceramics, chemistry, among others); however, relatively little is known about the influence of particle size of mineral additives on the performance of pastes for oil well cementing applications. This work aims at the incorporation of quartz, ultrafine quartz, silica fume, nano-silica, metakaolin and ultrafine metakaolin on petroleum well cementing pastes with 2.5% cement replacement. Ultrafine mineral additives, quartz and metakaolin, were obtained in the laboratory by means of high energy grinding, whereas the other additives were commercial. Fresh and hardened properties of the pastes were assessed, as well as their physical properties, besides hydration studies. It was observed that ultrafine (with the exception of QZ2) and nanometer size additions increased the compressive strength at early ages, besides refining the porous structure, modifying the quantity and types of hydration products. The ultrafine metakaolin presented similar behavior to that of silica fume, in spite of the effect of the dispersant (HMPNa) in the early hydration times. Nevertheless, nanossilica demonstrated to be more reactive than all other mineral additions.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xx
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxii
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Objetivos	2
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1. Hidratação do cimento Portland	4
II.2. Cinética de hidratação do cimento	7
II.3. Adições minerais	9
II.3.1. Pozolanas	10
II.3.2. Materiais Inertes	11
II.4. Mecanismos de ação das adições minerais	11
II.4.1. Efeito físico	11
II.4.2. Efeito Químico	15
II.5. Cimentação para poços de petróleo	18
II.6. Comportamento dos aditivos minerais em pastas de poço de petróleo	22
II.7. Métodos de obtenção de pós ultrafinos e nanométricos	33
II.8. Moagem	35
II.8.1. Moagem ultrafina e nanométrica	36
II.8.2. Moinhos de meio agitado de bolas	39
II.9. Contribuições da alta cinética de moagem	43
II.9.1. Fenômeno de transição elasto-plástico	43
II.9.2. Ativação mecânica.....	44
II.10. Efeitos dos parâmetros de operação na moagem.....	45
II.11. Dispersão de pó e comportamento reológico da polpa	46

III. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	50
III.1. Métodos de ensaios das adições minerais.....	52
III.1.1. Massa específica.....	52
III.1.2. Análise química.....	52
III.1.3. Análise granulométrica	52
III.1.4. Análise mineralógica.....	53
III.1.5. Área de superfície específica	54
III.1.6. Análises termogravimétrica e térmica diferencial.....	54
III.2. Metodologias de produção dos pós por moagem.....	54
III.3. Metodologias de caracterização das pastas.....	57
III.3.1. Formulação das pastas.....	57
III.3.2. Preparo e homogeneização das pastas.....	59
III.3.3. Caracterização das pastas no estado fresco e propriedades físicas	62
<i>III.3.3.1. Água livre</i>	<i>62</i>
<i>III.3.3.2. Reologia.....</i>	<i>63</i>
<i>III.3.3.3. Massa específica aparente no estado fluido.....</i>	<i>66</i>
<i>III.3.3.4. Estabilidade</i>	<i>67</i>
III.3.4. Estudo da hidratação das pastas	68
<i>III.3.4.1. Determinação da Cinética de hidratação por pulso ultrassônico</i>	<i>68</i>
<i>III.3.4.2. Calorimetria isotérmica</i>	<i>70</i>
<i>III.3.4.3. Análise termogravimétrica</i>	<i>72</i>
III.3.5. Propriedades no estado endurecido	74
<i>III.3.5.1. Comportamento sob compressão uniaxial</i>	<i>74</i>
<i>III.3.5.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio.....</i>	<i>75</i>
<i>III.3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	<i>78</i>
IV. RESULTADOS	79
IV.1. Caracterização das adições minerais.....	79
IV.2. Estudo de moagem e caracterização dos pós produzidos	83
IV.2.1. Moagem do quartzo (sílica 325#)	83
IV.2.2. Moagem do metacaulim.....	86
IV.2.3. Caracterização dos pós produzidos.....	88

IV.3. Efeito do tamanho de partículas no comportamento de pastas de cimento	93
IV.3.1. Características das pastas no estado fresco e propriedades físicas	93
IV.3.2. Estudo da hidratação das pastas	102
IV.3.2.1. Estudo da cinética de hidratação por calorimetria isotérmica e ultrassom	102
IV.3.2.2. Identificação e quantificação dos produtos formados.....	112
IV.3.3. Propriedades no estado endurecido.....	120
IV.3.3.1. Evolução das propriedades mecânicas.....	120
IV.3.3.2. Evolução da estrutura dos poros	132
V. CONCLUSÕES.....	136
V.1. Considerações referente ao processo de moagem	136
V.2. Considerações referentes as características das adições minerais nas pastas	136
V.3. Considerações referentes aos tamanhos de partículas das adições minerais	138
V.4. Sugestões de trabalhos futuros	139
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141
VII. ANEXOS.....	165
VII.1. Moagem do quartzo	165
VII.2. Curvas de tensão deformação das pastas	166
VII.3. Análise termogravimétricas TG/DTG	169
VII.4. Ataque ácido.....	170

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-1. Perfil típico do fluxo de calor durante as reações de hidratação de um cimento Portland (adaptado de BULLARD <i>et al.</i> , 2011).....	8
Figura II-2. Classificação das pozolanas proposta por Massaza (<i>apud</i> de CORDEIRO, 2006).....	10
Figura II-3. Efeito <i>filler</i> da sílica ativa, segundo H. Bache (AITCIN, 2004).....	12
Figura II-4. Representação esquemática da hipótese que explica o aumento de hidratação do cimento segundo LAWRENCE (2003), a espessura da camada dos produtos hidratados é representada pelas letras “e”	13
Figura II-5. Representação esquemática da hidratação do cimento: a) antes da hidratação - cimento sem adição mineral, b) após hidratação - cimento sem adição, c) cimento com enchimento das micropartículas - antes da hidratação, d) após hidratação - cimento com micropartículas (efeito de diluição), e) cimento com enchimento das nanopartículas (efeito <i>filler</i>) - antes da hidratação e f) após a hidratação - cimento com as nanopartículas (efeito de nucleação heterógena e efeito <i>filler</i>) (JAYAPALAN, 2013). 14	14
Figura II-6. Influência do tamanho de partícula (D_{50}) na massa de cal consumida (ADAMIEC <i>et al.</i> , 2008).....	16
Figura II-7. Diagrama representativo das composições de diferentes materiais cimentícios suplementares obtidos com base na combinação de $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LOTHENBACH <i>et al.</i> , 2011)	17
Figura II-8. Influência da temperatura de cura na atividade pozolânica com relação ao tempo de cura (ROJAS e CABRERA, 2002).....	17
Figura II-9. Variação da área superficial em função do tamanho da partícula de materiais convencionais e nanomateriais (adaptado de SOBOLEV <i>et al.</i> , 2005a)	18
Figura II-10. Poço com falha na cimentação primária (adaptado de THOMAS, 2001). 19	19

Figura II-11. Influência do teor da nanossílica no comportamento reológico da argamassa ao longo do tempo: viscosidade plástica (a) e limite de escoamento (b), (SEFFF <i>et al.</i> , 2009)	24
Figura II-12. Influência da nanossílica sobre a temperatura de hidratação na pasta de cimento (adaptado SENFF <i>et al.</i> , 2009)	25
Figura II-13. Calor de hidratação do cimento classe H com os diferentes aceleradores a temperatura de cura de 60°C (adaptado de SANTRA <i>et al.</i> , 2012)	26
Figura II-14. Resistências das pastas com metacaulim (MK): após cura por imersão em água a 22°C por 28 dias (a) e após cura de 28 dias continuaram a cura em óleo a temperatura de 280°C e pressão de 17,2 MPa durante 3 dias em uma câmara pressurizada (b) (adaptado DE FARIAS <i>et al.</i> , 2013).....	31
Figura II-15. Micrografia do MEV de MK com 30% a 75°C (adaptado de BÚ <i>et al.</i> , 2016).....	32
Figura II-16. Representação diagramática dos métodos de produção de partículas nas escalas finas, ultrafinas e nanométricas com seus respectivas técnicas utilizadas (adaptado de YOKOYAMA e HUANG, 2005)	33
Figura II-17. Comparação do desempenho de moinho de bolas tubular rotativo e de moinho de meio agitado, operados a circuito fechado (LICHTER e DAVEY, 2006) ...	40
Figura II-18. Moinho agitado industrial “Vertimill®” (a) e o movimento da polpa e as cargas de moagem no interior da carcaça do moinho agitado Vertimill® (b).....	41
Figura II-19. Moinho agitado industrial “Isa Mill” (a) e a carcaça de moagem de um moinho agitado de menor porte “escala piloto” (KWADE <i>et al.</i> , 1997) (b).....	41
Figura II-20. Moinho agitado atritor Szegvari e o mecanismo de funcionamento (a) e as forças exercidas pelos corpos moedores no moinho (b) (adaptado do BECKER, 1987).....	42
Figura II-21. Mecanismo de estabilização de partículas de suspensões coloidais: estabilização de partículas por carga (a) e estabilização por efeito estérico (b) (COUTO, 2006).....	47

Figura II-22. Efeito do pH sobre o tamanho das partículas de sílica com o tempo de moagem (SAKTHIVEL <i>et al.</i> , 2008)	49
Figura III-1. Diagrama esquemático dos materiais e ensaios realizados no presente trabalho	50
Figura III-2. Acoplamento do vaso de menor capacidade no moinho atritor Modelo 1-S Batch Atritor VFD	55
Figura III-3. Fluxograma dos parâmetros empregados na moagem do quartzo	56
Figura III-4. Fluxograma dos parâmetros empregados na moagem do metacaulim	57
Figura III-5. Misturador de palhetas Chandler de (a) 1 litro, (b) 4 litros e (c) consistômetro atmosférico	59
Figura III-6. Ensaio de água livre em proveta graduada (a) e mostrando a fase sobrenadante (água excedente na pasta) (b)	63
Figura III-7. Ensaio de reologia: (a) viscosímetro Chandler e (b) conjunto rotor-bob R1-B1	64
Figura III-8. Balança de lama utilizada na determinação da massa específica aparente	66
Figura III-9. Ensaio de estabilidade: (a) Desforma dos corpos-de-prova; (b) Preparo para o corte; (c) Medição de massa	68
Figura III-10. Curva típica da velocidade do pulso ultrassônico em uma pasta de cimento (adaptada de LEE <i>et al.</i> 2004)	69
Figura III-11. Ultrasonic Cement Analyzer (UCA) (a) e Célula de teste (aproximadamente de 200 cm ³) (b)	70
Figura III-12. Representação esquemática dos parâmetros obtidos pela curva de fluxo de calor (ROCHA, 2015)	72
Figura III-13. Curvas típicas de termogravimétrica e termogravimétrica diferencial para uma pasta de cimento Portland classe G	74

Figura III-14. Ensaio de compressão axial: (a) Prensa de ensaios Shimadzu UH-F; (b) Corpo-de-prova com transdutores elétricos.....	75
Figura III-15. Curvas tradicionais de porosimetria por mercúrio (MIP) (adaptado ALIGIZAKI, 2002)	77
Figura IV-1. Distribuições granulométricas do cimento CPP – G (CP), quartzo (QZ1), metacaulim produzido (MK1), sílica ativa (SA) e a nanossílica (NS)	80
Figura IV-2. Difratoograma de raios X do quartzo (os picos presentes são relativos quartzo – SiO ₂)	82
Figura IV-3. Difratoograma de raios X da sílica ativa	82
Figura IV-4. Difratoograma de raios X da nanossílica.....	82
Figura IV-5. Difratoograma de raios X do metacaulim produzido	83
Figura IV-6. Curvas de distribuição granulométrica da amostra de quartzo moído a úmido, % de sólidos 41,0 % (em massa), com enchimento (J) = 60%, frequência de rotações de 300 rpm e corpos moedores de nitreto de silício (5mm)	84
Figura IV-7. Moagem do quartzo com cargas moedoras de nitreto de silício de 5 mm (Primeira etapa) (a), Separação das cargas moedoras de zirconox da polpa (termino da segunda etapa) (b) e quartzo ultrafina após de 600 minutos de cominuição (c)	86
Figura IV-8. Distribuição granulométrica do quartzo seguindo diferentes estratégias (corpos moedores de nitreto de silício de 5mm (1ªetapa) - ZrO ₂ (CeO ₂) de 0,5-1,0 mm (2ªetapa)) de moagem.....	86
Figura IV-9. Fotografias do moinho, mostrando a fluidez do material após 20 minutos de moagem sem dispersante (esquerda) e após 480 minutos de moagem utilizando como reagente dispersante o HMPNa (11,2kg/t) (direita).....	88
Figura IV-10. Distribuição granulométrica do metacaulim após diferentes tempos de moagem a úmido	88
Figura IV-11. Comparação das distribuições granulométricas do CP, QZ1, QZ2, SA, NS, MK1 e MK2	89

Figura IV-12. Distribuição granulométrica bem graduada (a) e distribuição granulométrica consistindo de um monotamanho (b)	90
Figura IV-13. TG e DTG das adições minerais moídas QZ2 (a) e MK2 (b).....	90
Figura IV-14. Difrátogramas de raios – X do quartzo QZ1 e submetido a 600 min de moagem a úmida (QZ2).....	92
Figura IV-15. Difrátogramas de raios – X metacaulim (MK1) e por moagem a úmida em moinho atritor por 480 min (MK2).....	93
Figura IV-16. Curvas tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de deformação das pastas P-REF, P-QZ1, P-MK1, P-SA, P-NS, P-QZ2 e P-MK2.....	95
Figura IV-17. Limite de escoamento (a) e viscosidade plástica (b) das pastas com e sem adição mineral.....	96
Figura IV-18. Pasta sem presença de anel de gelificação (P-REF) (esquerda) e com o anel de gelificação (P-NS) (direita).....	97
Figura IV-19. Teor de água livre de cada pasta, e em função dos tamanhos de partículas D_{80} das adições minerais incorporados.....	98
Figura IV-20. Rebaixamento do topo das amostras em cura a 27°C (a) P-QZ1, (b) P-QZ2, (c) P-MK1, (d) P-MK2, (e) P-SA, (f) P-NS e (g) P-REF.....	100
Figura IV-21. Rebaixamento de topo (a) e variação da massa específica (b) de pastas com os diferentes adições minerais	101
Figura IV-22. Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com QZ1 e MK1: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).....	103
Figura IV-23. Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com QZ2, SA e MK2: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).....	105
Figura IV-24. Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pasta com NS: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).....	108

Figura IV-25. Efeitos das adições minerais de diferentes tamanhos e naturezas para um teor de substituição do cimento de 2,5% em massa dos sólidos na cinética de hidratação do cimento (a) e calor de hidratação acumulado (b)	109
Figura IV-26. Curvas de velocidade do pulso ultrassônico para as pastas P-REF, P-QZ1, P-MK1, PQZ2, P-MK2, P-SA, P-NS e PREF, 216 horas de ensaio (a) e em um intervalo de tempo (1 – 10 horas) (b), curadas na temperatura de 40°C, e a pressão atmosférica	112
Figura IV-27. Curvas de DTG das pastas com adições minerais QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS nas idades de 0,33 dia (a), 1 dia (b)	114
Figura IV-28. Curvas de DTG das pastas com adições minerais QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS nas idades de 7 dias (a) e 28 dias (b)	115
Figura IV-29. Conteúdo de CH (a) e CH <i>versus</i> quantidade de água combinada (b) nas pastas P-REF, P-QZ1 e P-MK1 com 0,33 dia, 1 dia, 7 dias e 28 dias de cura.....	117
Figura IV-30. Conteúdo de CH (a) e CH <i>versus</i> quantidade de água combinada (b) nas pastas P-REF, P-QZ2, P-SA e P-MK2 com 0,33 dia, 1 dia, 7 dias e 28 dias de cura ..	118
Figura IV-31. Conteúdo de CH (a) e CH <i>versus</i> quantidade de água combinada (b) nas pastas P-REF e P-NS com 0,33 dia, 1 dia, 7 dias e 28 dias de cura	119
Figura IV-32. Conteúdo de CH (a) e CH <i>versus</i> quantidade de água combinada (b) nas pastas P-REF, P-QZ1, P-QZ2, P-SA, P-MK2 e P-NS com 0,33 dia, 1 dia, 7 dias e 28 dias de cura	119
Figura IV-33. Evolução da resistência à compressão axial das pastas com material micrométrico (QZ1 e MK1) e a P-REF com 0,33, 1, 7 e 28 dias de cura, a 40 °C	120
Figura IV-34. Micrografias das pastas na idade de 7 dias de cura a 40°C: P-REF (a), P-QZ1 (b) e P-MK1 (c)	121
Figura IV-35. Evolução da resistência à compressão axial das pastas com material ultrafino (QZ2, SA e MK2) e a P-REF com 0,33, 1, 7 e 28 dias de cura, a 40 °C	122

Figura IV-36. Micrografias das pastas hidratadas por 7 dias a 40°C: P-MK2 (a) e P-SA (b)	123
Figura IV-37. Evolução da resistência à compressão axial das pastas com material nanométrico (NS) e a P-REF com 0,33, 1, 7 e 28 dias de cura, a 40 °C	124
Figura IV-38. Micrografias das pastas com NS hidratada por 7 dias a 40°C.....	125
Figura IV-39. Evolução da resistência à compressão para 0,33 (8 horas), 1, 7e 28 dias de cura nas diferentes escalas de tamanhos e naturezas, curadas a 40 °C.....	126
Figura IV-40. Curvas típicas tensão versus deformação das pastas com os aditivos minerais e a pasta referência a 1 dia (a), 7 dias (b) e 28 dias de cura na temperatura de 40°C.....	127
Figura IV-41. Evolução da deformação de pico (a) e a evolução do módulo de elasticidade (b) com o tempo (1, 7 e 28 dias) nas diferentes escalas de tamanhos e naturezas, curadas a 40 °C	129
Figura IV-42. Curvas de tensão versus deformação das pastas para os cinco corpos-de-prova ensaiados: para 1 dia de cura a) P-REF e b) P-QZ2, para 7dias de cura c) P-REF e d) P-QZ2 e para os 28 dias de cura e) P-REF e f) P-QZ2	130
Figura IV-43. Curvas de tensão versus deformação das pastas para os cinco corpos-de-prova ensaiados: para 1 dia de cura a) P-REF e b) P-MK2, para 7dias de cura c) P-REF e d) P-MK2 e para os 28 dias de cura e) P-REF e f) P-MK2	131
Figura IV-44. Distribuição de tamanho de poros cumulativa obtidas para as pastas de referência, P-QZ1, P-MK1, P-SA, P-MK2, P-QZ2 e P-NS, na temperatura 40 °C por 7 dias.....	133
Figura IV-45. Proporção dos capilares em relação à porosidade total (a) e curvas de distribuição diferencial (b), obtidas para as pastas de referência, P-QZ1, P-MK1, P-SA, P-MK2, P-QZ2 e P-NS, na temperatura 40 °C por 7 dias.....	134
Figura VII-1. Curvas das distribuições granulométricas da sílica moída no moinho atritor sendo o médio de moagem: água deionizada sem modificação do pH e mudando o pH (10 e 12) (a) e com auxílio do reagente dispersante de HMPNa (b)	166

Figura VII-2. Curvas tradicionais de tensão *versus* deformação axial das pastas P-QZ1: na idade de 1 dia (a), 7dias (c) e 28 dias (e) e P-MK1: na idade de 1 dia (b), 7dias (d) e 28 dias (f) curadas em banho a temperatura 40°C..... 167

Figura VII-3. Curvas tradicionais de tensão *versus* deformação axial das pastas P-SA: na idade de 1 dia (a), 7dias (c) e 28 dias (e) e P-NS: na idade de 1 dia (b), 7dias (d) e 28 dias (f) curadas em banho a temperatura 40°C..... 168

Figura VII-4. TG/DTG: (a) do quartzo; (b) do metacaulim produzido; (c) da sílica ativa; (d) a nanossílica e (e) do cimento Portland CPP classe G..... 170

Figura VII-5. Etapas do ensaio ao ataque ácido: moldagem dos corpos de prova cúbicos (a), desmoldagem após 7dias de cura a 40°C (b), deixados imersos em água (c), pesagem das amostras (d), acondicionamento das temperaturas de ensaio (solução ácida e água) (e), posicionamento das amostras (f), colocação da amostra no béquer (g) e os corpos de prova ensaiados após de 40 min de ataque ácido (h) 172

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II-1. Faixa de tamanhos críticos em que ocorre o comportamento de transição elástico-plástica para diversos materiais (FLORES, 2009).....	44
Tabela III-1. Formulação das pastas P-REF, P-QZ1, P-MK1, P-QZ2, P-MK2, P-SA e P-NS em % em massa para um volume de 600 ml	59
Tabela III-2. Fator da tensão de cisalhamento do viscosímetro para o <i>BOB</i> B1 e fator da constante elástica da mola F1	65
Tabela III-3. Classificação de tamanhos de poros de uma pasta de cimento e suas propriedades afetadas (adaptado MINDESS <i>et al.</i> , 2002).....	77
Tabela IV-1. Composição química em termos de óxidos (% em massa) e características físicas do cimento (CP), quartzo (QZ1), metacaulim (MK1), sílica ativa (SA) e nanossílica comercial (NS) em pó	81
Tabela IV-2. Composição química em termos de óxidos (% em massa) e características físicas do quartzo moído (QZ2) e metacaulim moído (MK2).....	91
Tabela IV-3. Composição mineralógica quantitativa	92
Tabela IV-4. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação nas pastas com adições minerais	94
Tabela IV-5. Limite de escoamento e viscosidade plástica das pastas com adição mineral (QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS) e a referência (coeficiente de variação percentual entre parênteses).....	97
Tabela IV-6. Resultados da massa específica das pastas P-REF, P-QZ1, P-MK1, P-QZ2, P-MK2, P-SA e P-NS (27°C)	99
Tabela IV-7. Massa específica aparente das pastas e das adições minerais e do cimento	102

Tabela IV-8. Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado das pastas de cimento com as adições minerais (QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS).....	110
Tabela IV-9. Valores de água combinada e CH nas pastas com aditivos minerais (QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS) e a pasta de P-REF	116
Tabela IV-10. Valores de resistência à compressão axial das pastas com QZ1, QZ2, MK1, MK2, SA e NS com 0,33, 1, 7 e 28 dias de cura	128
Tabela IV-11. Classificação da porosidade das pastas curadas por 7 dias	133
Tabela VII-1. Parâmetros de operação dos ensaios das moagens ultrafinas do quartzo	165
Tabela VII-2. Perdas de massa (%) em HCl 15%	173

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolo ou abreviatura	Descrição
a/c	Relação entre quantidade de água e cimento
a/s	Relação entre quantidade de água e sólidos totais
Ca/Si	Relação entre quantidade de cálcio e sílica
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CH	Hidróxido de cálcio ou portlandita
Cnu	Coefficiente de não uniformidade
CP	Cimento Portland
CP1, CP2, CP3, CP4, CP5	Corpo-de-prova
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CV	Coefficiente de variação
D ₁₀	Diâmetro correspondente a 10% das partículas da distribuição granulométrica
D ₅₀	Diâmetro correspondente a 50% das partículas da distribuição granulométrica
D ₈₀	Diâmetro correspondente a 80% das partículas da distribuição granulométrica
d _{cr}	Diâmetro crítico
d _l	Diâmetro limite
DP	Desvio padrão
DTG	Derivada da curva de termogravimetria
E	Módulo de elasticidade
HMPNa	Hexametáfosfato de sódio
MCAR	Metacaulim de alta reatividade
MK	Metacaulim
MK1	Metacaulim micrométrico
MK2	Metacaulim moído (ultrafino)
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
nMK	Nanometacaulim
NS	Nanossílica
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
QZ1	Quartzo micrométrico
QZ2	Quartzo moído (ultrafino)
SA	Sílica Ativa
SP	Superplastificante
TG	Termogravimetria
ε	Deformação do pico

I. INTRODUÇÃO

A etapa mais crítica durante a perfuração de um poço de petróleo é a cimentação, pois um problema de bombeamento da pasta e um preenchimento incompleto do espaço anular podem levar à perda do poço. Diversos aditivos são utilizados nas pastas de cimentação, tais como aceleradores, estendedores, dispersantes, entre outros, tendo como objetivo adequar a pasta e, assim as suas propriedades, ao poço.

A busca por adições minerais alternativos a serem utilizados em cimentação de poços de petróleo é uma atividade em pleno desenvolvimento, cujos desafios estão relacionados à modificação e melhoria de suas propriedades no estado plástico, a poucas idades e a longas idades. A importância tecnológica do uso de adições minerais em concretos, argamassas e pastas já é bem conhecida e é bem aceito, uma vez que eles produzem modificações benéficas nas propriedades físicas, mecânicas e durabilidade de tais matrizes.

Na última década, as adições minerais, inertes ou reativas de tamanhos nas escalas ultrafina e nanométrica receberam atenção especial em decorrência de seu melhor desempenho quando comparado com as adições minerais tradicionais (LI *et al.*, 2004 e RAKI *et al.*, 2010). Alguns aspectos do comportamento das adições minerais de tamanhos reduzidos nos cimentos ainda não são bem entendidos como, por exemplo, os mecanismos de interação das partículas com o cimento durante o processo de hidratação, a porcentagem ótima de adição e sua verdadeira contribuição à resistência, reologia e durabilidade dos materiais a base de cimento. Além disso, poucos estudos demonstram a influência das adições ultrafinas e nanométricos, em aplicações particulares, como, por exemplo, em poços de petróleo.

Pesquisas de pastas em poços de petróleo são escassas, sendo que as existentes abordaram apenas a resistência e a aceleração de hidratação, utilizando nanossílica como adição mineral (PANG *et al.*, 2014; SANTRA *et al.*, 2012; CHOLLAEI *et al.*, 2012; SOLTANIAN *et al.*, 2016 e LI *et al.*, 2017). Não foram encontrados trabalhos com adições ultrafinas para tal aplicação, com a exceção da sílica ativa.

O ambiente de um poço de petróleo exige que as pastas tenham características exclusivas, como resistência mecânica em pouco horas, boa trabalhabilidade, boa estabilidade, pouca exsudação, resistência a ataque ácido, entre outros, isso tudo em um ambiente com elevada temperatura (acima de 40°C) e pressão. Portanto, a contribuição do presente

trabalho reside em demonstrar a aplicação de pastas com adições minerais ultrafinos e nanométricos, de diferentes naturezas, em poços de petróleo. Foram estudadas tanto adições minerais produzidos em laboratório, com procedimentos cientificamente estabelecidos de modo a possibilitar a produção em escala-piloto/industrial, quanto adições provenientes de nanopós e ultrafinos comerciais. Foram empregados materiais de uso corriqueiro na indústria, como quartzo, sílica ativa (microssílica) e metacaulim. O uso destas adições visa conferir elevado desempenho mecânico e durabilidade às pastas cimentíceas. Além disso, particular atenção foi dedicada à análise dos efeitos físico-químicos promovidos pelas adições, por meio de ensaios reológicos, físicos e mecânicos em pastas de cimento contendo os diferentes tipos de pós estudados.

No que se refere a cominuição das adições minerais, uma das técnicas mais utilizadas para a obtenção de partículas de tamanhos menores que 15 μm é a moagem de alta energia, que é uma alternativa tecnológica viável para a geração de pós micrométricos, ultrafinos e nanométricos, com aumento da superfície específica, e até a amorfização parcial das partículas, pelo efeito mecanoquímico. No entanto, como resultado da aplicação dessa alta energia, as partículas tendem a aglomerar, o que diminui a eficiência desse processo de síntese. Assim, os aditivos químicos (dispersantes) devem ser utilizados de forma que sejam obtidas altas taxas de cominuição e diminuição no gasto energético durante o seu processo de moagem, aumentando-se, assim, eficiência do processo utilizado.

I.1. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência das adições minerais de diferentes naturezas e tamanhos de partículas (micrométricos, ultrafinos e nanométricos), tanto comerciais quanto produzidas em laboratório, em pastas cimentíceas visando aplicação em poços de petróleo.

Como objetivos específicos desse estudo, tem-se:

- Analisar as interações entre os parâmetros operacionais de moagem a fim de controlar melhor as principais variáveis de projeto e operação, levando à otimização da moagem ultrafina e nanométrica, utilizando para isso o moinho de meio agitado vertical (Szegvari);

- Investigar o efeito do emprego de agentes dispersantes na polpa de moagem, a fim de contribuir para a desaglomeração e estabilização das partículas minerais (quartzo e metacaulim);
- Estudar a influência dos efeitos físicos e químicos das adições minerais de diferentes natureza e tamanhos (escala micrométrica, ultrafina e nanométrica) na hidratação das pastas de cimento, sendo estas adições caracterizadas por meio de diferentes técnicas analíticas;
- Avaliar as propriedades reológicas, físicas e mecânicas, bem como a estrutura porosa, das pastas com as adições minerais: quartzo, metacaulim produzido, sílica ativa, quartzo moído, metacaulim moído e nanossílica tendo como referência a pasta formulada apenas com o cimento Portland.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Hidratação do cimento Portland

O cimento Portland é um ligante hidráulico ativo, ou seja, é um material que, quando em contato com água, forma uma pasta que promove a união entre as partículas sólidas. O cimento é basicamente produzido por proporções adequadas de calcário e argila, tendo assim teores de cálcio, silício, alumínio e ferro necessários para sua composição, podendo conter ainda outros tipos de materiais. Para se obter o cimento é necessário misturar a argila e o calcário, aquecendo-os a uma temperatura de 1450°C, formando assim uma massa de material semifundida, chamada de clínquer (METHA e MONTEIRO, 2008). Adicionando gesso e outros materiais corretivos ao clínquer, o cimento será finalmente formado, devendo ser cominuído até uma granulometria fina (menor que 75 µm). Durante o processo de obtenção do cimento formam-se quatro fases principais, quais sejam: silicato tricálcico (alita, C₃S), silicato dicálcico (belita, C₂S), aluminato tricálcico (C₃A), e ferroaluminato tetracálcico (ferrita, C₄AF). Sulfatos alcalinos (sulfatos de sódio e potássio) e sulfatos de cálcio estão normalmente presentes em pequenas quantidades (METHA e MONTEIRO, 2008). Nas equações têm-se: C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, H = H₂O e \bar{S} = SO₃.

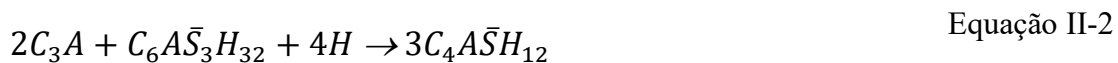
Três aspectos são considerados de relevância durante a reação química no processo de hidratação: as modificações na matéria, as variações da energia e a velocidade de reação, as quais são de grande importância prática (METHA e MONTEIRO, 2008). O processo de hidratação do cimento consiste em reações simultâneas dos compostos anidros com a água. Entretanto, nem todos os compostos se hidratam à mesma velocidade. Os aluminatos se hidratam mais rapidamente que os silicatos, sendo aqueles responsáveis pela pega (solidificação da pasta) e enrijecimento, enquanto os silicatos determinam as características de endurecimento (taxa de desenvolvimento da resistência) (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Os aluminatos (C₃A) se dissolvem rapidamente na hidratação do cimento Portland, e seus íons Al³⁺ reagem com água e o gesso, formando cristais em forma de pequenas agulhas, conhecidas como etringita, que se depositam na superfície das partículas de C₃A que ainda não reagiram, criando uma camada de baixa permeabilidade (YOUNG *et al.*, 1998). Estas reações sem a presença de sulfato de cálcio podem gerar uma pega indesejável, precoce, o que inviabilizaria a utilização do cimento. Por isso, é necessária a adição do

gesso ou gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para retardar essas reações, evitando assim uma reação abrupta do C_3A com a água durante a hidratação. Este processo de retardo das reações do C_3A ainda não é bem compreendido, porém algumas teorias já foram propostas. Uma delas é de que a etringita produzida durante os primeiros minutos retarda a reação através da formação de uma barreira de difusão em volta das superfícies de C_3A . Outra proposta sugere que existem algumas fases, como por exemplo o AF_m (monossulfoaluminato de cálcio hidratado), retardam a reação do C_3A (BULLARD *et al.*, 2011).

Normalmente a etringita ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ou AF_t) (Equação II-1) é o primeiro hidrato a se cristalizar por causa da relação sulfato-aluminato na fase aquosa durante a primeira hora de hidratação, mas sua taxa de formação diminui depois de alguns dias. Após todo o sulfato de cálcio (gesso) ter sido consumido, quando a concentração de íons aluminato volta a se elevar devido à nova hidratação de C_3A e C_4AF , a etringita torna-se instável e começa a se decompor gradualmente para formar cristais de monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{18}$ ou AF_m) que é um dos produtos finais da hidratação dos cimentos Portland, contendo mais de 5% de C_3A (Equação II-2). Certos tipos de cimento, como cimentos para poços de petróleo, caracterizam-se por possuir pouco ou nenhum C_3A (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

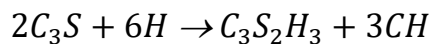
Quanto à hidratação da ferrita (C_4AF) com água e gesso, os produtos gerados são estruturalmente similares aqueles formados da hidratação do C_3A (MEHTA e MONTEIRO, 2008):



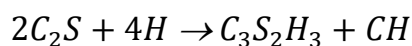
Os sulfoaluminatos de cálcio representam de 15 a 20 % do volume hidratado e possuem um papel secundário nas relações microestrutura-propriedade, fazendo com que a etringita, um cristal prismático de forma acicular, se transforme em monossulfato hidratado, um cristal de placa hexagonal (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Os silicatos (C_3S e C_2S), presentes em maior quantidade (cerca de 75%) são responsáveis pelo desenvolvimento da resistência inicial e em idades avançadas. Como resultado da hidratação destes compostos (poucas horas mais tarde), grandes cristais prismáticos

hexagonais de hidróxido de cálcio (CH) e pequenos cristais fibrosos de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) começam a preencher os espaços vazios antes ocupados por água e partículas de cimento em dissolução. As reações dos silicatos de cálcio completamente hidratados podem ser representadas pelas Equação II-3 e II-4 (MEHTA e MONTEIRO, 2008):



Equação II-3



Equação II-4

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) constitui a fase ligante mais importante das reações de hidratação por estar conformada entre si por ligações de Van der Waals que asseguram a aglomeração das fases sólidas e determinam sua coesão e adesão (YOUNG *et al.*, 1998). O C-S-H é a fase em maior quantidade (50 a 60 % do volume de sólidos) em uma pasta de cimento completamente hidratada e é, portanto, a fase mais importante. Ele não tem formulação química definida e sua estequiometria varia de acordo com a relação Ca/Si e a quantidade de água presente em sua estrutura varia ainda mais (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Também BULLARD *et al.* (2011) expressam que a estequiometria das reações de hidratação dos silicatos não é conhecida com precisão. Baseando-se nessa relação (Ca/Si), TAYLOR (1950) propôs uma classificação do C-S-H, definindo como C-S-H (I) aquele formado com a reação entre sílica e hidróxido de cálcio em temperatura ambiente, com uma relação Ca/Si entre 0,8 e 1,5. Já o C-S-H (II) foi definido como o produto da reação do C_3S com água pura ou por sílica, CH e água, com relação Ca/Si entre 1,5 e 2,0. O CH constitui 20 a 25 % do volume de sólidos na pasta de cimento. Ao contrário do C-S-H, ele é um composto com estequiometria definida (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Os silicatos, aluminatos, ferroaluminatos hidratados e o hidróxido de cálcio contribuem para o diferente desempenho do material cimentício. Essa contribuição é decorrente da quantidade formada por cada um deles. Por isso é importante a quantificação dos produtos hidratados com a finalidade de se ter um indicativo de velocidade de hidratação e da atividade pozolânica mediante o consumo do CH por adições minerais.

II.2. Cinética de hidratação do cimento

Os constituintes do clínquer reagem a taxas diferentes. No caso do C_3S (alita) e do C_3A (aluminato), o grau de reação no primeiro dia de hidratação está entre 40 e 60% para a alita e, entre 20 e 80% para o aluminato. Em contrapartida, o C_2S (belita) apresenta reação de menos de 20% entre 7 e 10 dias, o que é justificado pela hidratação da alita (C_3S) inibir a dissolução da belita (C_2S). Com relação à ferrita (C_4AF), o grau de reação é de aproximadamente 40% em um dia de hidratação. Portanto, são consideradas as fases da alita e aluminato como as mais reativas (SCRIVENER e NONAT, 2011 e KOCABA 2009).

Estas reações de hidratação do cimento se caracterizam por ser exotérmicas. Assim, a partir da coleta de dados de calor liberado no tempo é possível determinar o comportamento de pega, endurecimento dos cimentos e prever o aumento da temperatura (METHA e MONTEIRO, 2008). Uma curva da evolução da liberação de calor é ilustrada na Figura II-1. A Figura II-1 representa de forma esquemática a liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland, onde são indicadas as principais etapas de reação do processo (SILER *et al.*, 2012 e BULLARD *et al.*, 2011). Essas etapas são: i) período de pré-indução; ii) período de indução ou dormência; iii) período de aceleração; e iv) período de desaceleração.

O período inicial I se caracteriza por apresentar um pico exotérmico intenso devido às reações de dissolução das fases anidras C_3S , C_3A , e a rápida formação da etringita ($3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$) sobre as partículas presentes. Estas reações se iniciam assim que o cimento entra em contato com a água e nos primeiros minutos há formação dos primeiros silicatos de cálcio hidratados (BULLARD *et al.*, 2011).

Após o período de pré-indução, observa-se que o fluxo de calor liberado decresce, o que indica retardo da continuidade da hidratação. Logo é iniciado o período de indução II, também chamado de dormência. Este período é caracterizado pela baixa taxa de evolução de calor e a velocidade de reação de hidratação se reduz significativamente e se mantém assim por algumas horas. O mecanismo da desaceleração precoce do C_3S tem sido tema de vários debates e algumas hipóteses têm sido levantadas (TAYLOR, 1990; ODLER, 1998; SCRIVENER e NONAT, 2011 e BULLARD *et al.*, 2011). Dentre as teorias estão a hipóteses da formação de uma barreira meta-estável, a qual se caracteriza por ser uma camada fina e contínua de C-S-H que se deposita sobre os grãos anidros de cimento que

forma uma espécie de barreira entre as fases anidra e a solução aquosa. A outra hipótese é a da dissolução lenta, na qual a solubilidade do C_3S decresce rapidamente devido ao aumento da concentração de íons em solução, descritas por BULLARD *et al.* (2011). Também há uma desaceleração na taxa de reação do C_3A , devido ao aumento da concentração do sulfato na solução, que praticamente todo o C_3A dissolvido foi consumido, levando desta forma à diminuição da formação da etringita (BULLARD *et al.*, 2011).

O período III, denominado de aceleração, se caracteriza pela presença de um segundo pico exotérmico, principalmente devido à hidratação do C_3S , acarretando num aumento rápido da proporção de produtos hidratados (C-S-H e CH), promovendo o desenvolvimento das primeiras resistências mecânicas e a diminuição acentuada da porosidade. No final deste período encontra-se o pico (2), referente à máxima geração de calor.

O período IV é o período de desaceleração. Nesta etapa as reações de hidratação começam a desacelerar e o processo que predomina é a difusão. Ainda neste período pode-se observar um ressalto ou pequeno pico (3), devido provavelmente à formação de mais etringita (AF_i). Mas adiante pode ainda aparecer um segundo ressalto (4) (mais baixo e amplo), o qual está relacionado à formação de fases de AF_m (BULLARD *et al.*, 2011).

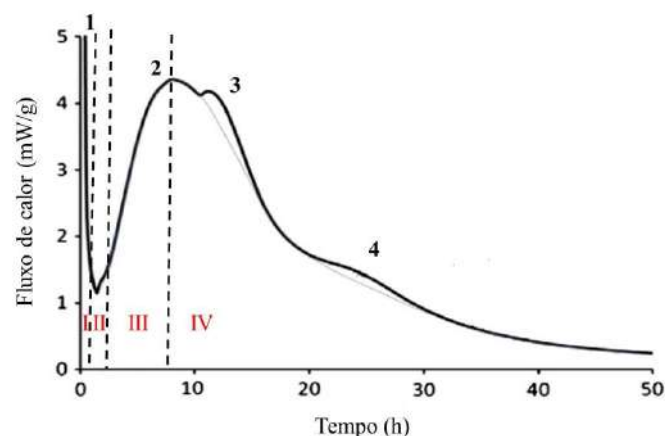


Figura II-1. Perfil típico do fluxo de calor durante as reações de hidratação de um cimento Portland (adaptado de BULLARD *et al.*, 2011)

Dessa maneira, a cinética de hidratação do cimento tem sido objeto de extensa investigação e ainda os mecanismos de controle nos diferentes períodos permanecem

controversos, devido à complexidade da cinética em relação ao processo de hidratação. Por exemplo, alguns estudos têm-se direcionado a explicar a ocorrência e formas de controle do período de indução (JUILLAND *et al.*, 2010 e BULLARD *et al.*, 2011), a taxa de controle no período de aceleração, os fatores responsáveis pela desaceleração da reação, a taxa de aumento da resistência, meios de controlar e monitorar a estrutura hidratada e a distribuição de produtos da hidratação (BULLARD *et al.*, 2011). Para responder algumas destas inquietudes não somente técnicas experimentais estão sendo utilizadas, mas também técnicas de modelagem numérica (BISHNOI e SCRIVENER, 2009 e THOMAS *et al.*, 2011).

II.3. Adições minerais

A fim de melhorar as propriedades físico–mecânicas e a durabilidade dessas matrizes cimentícias, adições minerais estão sendo empregados em conjunto com o cimento Portland (LAWRENCE *et al.*, 2003). O uso de adições minerais em materiais a base de cimento tem crescido nos últimos anos com o objetivo de proporcionar um desempenho tecnológico diferenciado aos produtos cimentícios. Tais benefícios incluem:

- a) Tecnológicos: melhoria da trabalhabilidade, aumento da resistência, redução de permeabilidade devido ao refinamento dos poros e aumento da durabilidade das estruturas de concreto (SENF *et al.*, 2010);
- b) Econômicos e ambientais: em alguns casos a diminuição do consumo do clínquer e o uso de resíduos podem ser vantajosos economicamente (principalmente se houver a possibilidade de reduzir a emissão de dióxido de carbono (CO₂) e o consumo energético da fabricação do cimento Portland) (FAIRBAIRN *et al.*, 2012).

As adições minerais são materiais finamente moídos, de fontes naturais ou de alguns subprodutos industriais (METHA e MONTEIRO, 2008). São considerados como adições minerais as pozolanas naturais, os subprodutos industriais ou pozolanas artificiais e materiais inertes (*fillers*).

II.3.1. Pozolanas

As pozolanas são definidas, de acordo com a norma ASTM C618, como materiais sílicos ou sílico-aluminosos que possuem pouco ou nenhum valor aglomerante, mas que, na forma finamente dividida e na presença de água, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio, em temperatura ambiente, para formar compostos estáveis com propriedades aglomerantes, como: silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, sendo este processo químico conhecido como reação pozolânica, próprio dos materiais pozolânicos. No item II.4 é descrita mais detalhadamente esta reação pozolânica.

MASSAZA (1980) apresenta uma classificação mais adequada dos materiais pozolânicos como visto na Figura II-2. Pozolanas naturais são todas aquelas que não precisam de algum tratamento para mostrar caráter pozolânico, exceto moagem. Já as pozolanas artificiais são todos aqueles materiais que necessitam de modificações químicas e mineralógicas para exibir atividade pozolânica, o que inclui as pozolanas provenientes de subprodutos industriais ou agroindustriais.

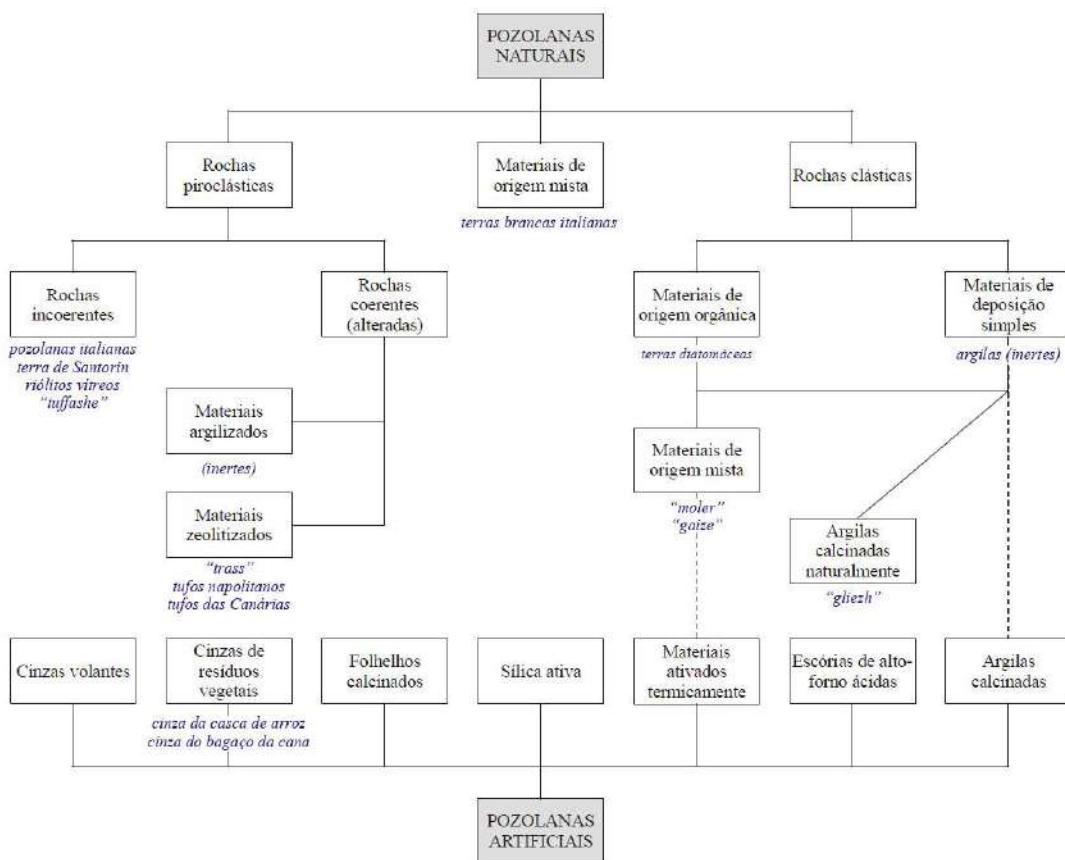


Figura II-2. Classificação das pozolanas proposta por Massaza (apud de CORDEIRO, 2006)

II.3.2. Materiais Inertes

Materiais inertes ou denominados de *fillers* (pó de pedra, *filler* de calcário, quartzo e material carbonático) caracterizam-se pela estrutura cristalina e que, finamente moídos, possuem características físicas que têm efeito benéfico sobre as propriedades das argamassas e concretos. Melhoram a trabalhabilidade do material, diminuindo a segregação e a exsudação do material em estado fresco. Eles ainda influenciam, principalmente, as propriedades de durabilidade do material no estado endurecido por proporcionar refinamento na estrutura de poros, reduzindo o tamanho e o volume de poros maiores e a conectividade entre eles, dificultando a entrada de agentes agressivos no interior do material. Os *fillers* podem proporcionar ou não um incremento na resistência à compressão do material, dependendo da finura e do tipo de matriz (pasta, argamassa e concreto) conforme explicado por Goldman e Bentur (1992) (FONTES, 2008).

II.4. Mecanismos de ação das adições minerais

As adições minerais, quando utilizados em matrizes cimentícias como adição ou substituição parcial do cimento Portland, promovem efeitos físico e/ou químico durante a hidratação do cimento (LAWRENCE *et al.*, 2003). A intensidade destes efeitos é influenciada por diversos fatores que estão intrinsicamente ligados às características da adição mineral, assim como: o tipo, a composição mineralógica, o teor e o tamanho.

II.4.1. Efeito físico

São observados três efeitos físicos na hidratação do cimento. Dois desses efeitos caracterizam-se por ser consequências diretas da substituição do cimento pelo pó, sendo eles a diluição do cimento e a modificação da distribuição de tamanho de partículas. O terceiro efeito é a nucleação heterogênea, que se torna significativo quando é utilizado aditivo mineral fino (LAWRENCE *et al.*, 2003).

Efeito de diluição

O efeito de diluição do cimento está associado à substituição de uma quantidade parcial de cimento pela adição mineral. Este efeito é equivalente à relação cimento–adição mineral, sendo que um aumento do teor de substituição da adição mineral envolve uma

redução da quantidade de cimento. Portanto, haverá menos cimento, e conseqüentemente um aumento da relação água/cimento efetiva, o que também ocasiona uma redução de produtos de cimento hidratado no sistema (LAWRENCE *et al.*, 2003). Esse efeito ainda está relacionado ao tamanho de partícula do aditivo mineral. Se o tamanho das partículas do aditivo for igual ou maior que aquele das partículas de cimento, a taxa de hidratação do cimento diminui, provocando um aumento na porosidade devido ao efeito de diluição (JAYAPALAN, 2013).

Efeito da distribuição do tamanho da partícula ou fillers

O efeito *filler* é proporcionado principalmente pelos materiais quimicamente inertes com granulometrias finas, ultrafinas e nanométricas. Essas partículas preenchem os vazios (poros) existentes entre as partículas de cimento dispersas (Figura II-3), ainda no estado fresco, reduzindo o tamanho do poro e a sua conectividade com outros poros, tornando a estrutura mais trabalhável e compacta. Quanto mais fino o material melhor o empacotamento da mistura, e conseqüentemente, o refinamento da rede porosa (FONTES, 2008). Desta forma, o tamanho, o formato, a distribuição das partículas e a área de superfície específica determinam o grau de enchimento nas misturas com o cimento (SHVARZMAN *et al.*, 2002). Esse efeito também é observado em pozolanas (AITCIN, 2004).

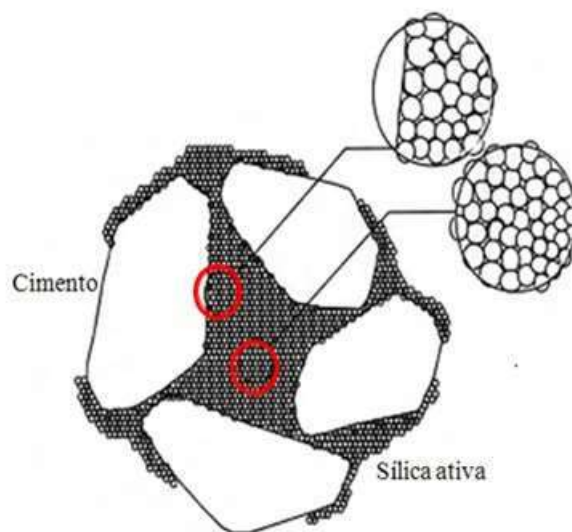


Figura II-3. Efeito *filler* da sílica ativa, segundo H. Bache (AITCIN, 2004)

Efeito de nucleação heterogênea

A nucleação heterogênea é um processo físico que leva à ativação química da hidratação do cimento pela inclusão de adições minerais. A partir do primeiro contato do cimento com a água, um produto é formado na superfície da partícula do cimento, chamado de C-S-H (silicato de cálcio hidratado). Conforme a reação de hidratação se desenvolve, produtos hidratados são formados e se depositam nas superfícies das partículas de cimento e nos poros. Com o tempo, a camada dos produtos hidratados torna-se mais espessa, dificultando a hidratação da parte que ainda não reagiu (parte anidra). Uma forma de contornar o efeito da espessura do C-S-H na superfície se dá por meio da adição e/ou substituição de aditivos minerais nas pastas cimentícias (LAWRENCE *et al.*, 2003).

Segundo os estudos de LAWRENCE *et al.* (2003) as adições minerais irão se nuclear em partículas maiores, ou seja, irão se nuclear em volta das partículas de cimento. Como consequência desta nucleação, a espessura da camada dos produtos hidratados será reduzida, facilitando a hidratação da parte anidra por difusão. Isso acontece porque as superfícies das partículas minerais atuam como sítios de nucleação para os hidratos formados (C-S-H) (Figura II-4), o que acelera os processos de nucleação, devido à redução da barreira energética entre os sólidos. Consequentemente esse efeito depende do tamanho de partícula dos aditivos minerais, uma vez que a diminuição do tamanho irá favorecer a nucleação; e da quantidade dos aditivos minerais, já que a probabilidade de sítios de nucleação próximos à partícula do cimento aumenta com a quantidade de aditivos minerais e a natureza da partícula mineral.

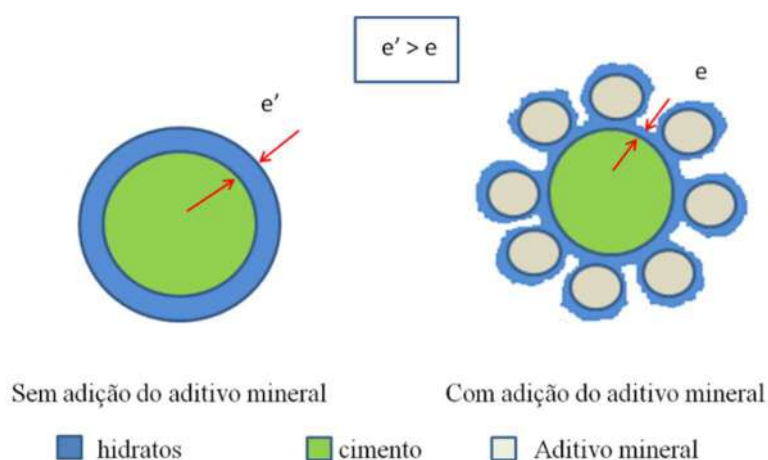


Figura II-4. Representação esquemática da hipótese que explica o aumento de hidratação do cimento segundo LAWRENCE (2003), a espessura da camada dos produtos hidratados é representada pelas letras “e”

O esquema apresentado na Figura II-5 resume os efeitos físicos existentes devido à substituição parcial dos grãos de cimento por micro e nano partículas inertes, que podem modificar a cinética de hidratação do cimento e alterar o desenvolvimento da microestrutura. A Figura II-5a e a Figura II-5b representam a pasta sem adição mineral antes e depois da reação de hidratação, respectivamente. A Figura II-5c e a Figura II-5d apresentam o efeito de diluição, substituindo parte do cimento por partículas micrométricas (com igual ou maior tamanho que os grãos de cimento). Neste caso, a taxa de reação de toda a mistura irá reduzir devido a redução total do cimento disponível para a reação de hidratação, bem como pelo aumento da distância entre partículas, conforme Figura II-5d. Nas Figura II-5e e II-5f, observa-se o enchimento com partículas de menor tamanho que os grãos de cimento. As reações de hidratação são aceleradas devido ao efeito de nucleação (Figura II-5f). Em geral, partículas mais finas produziram maiores efeitos de nucleação (JAYAPALAN, 2013).

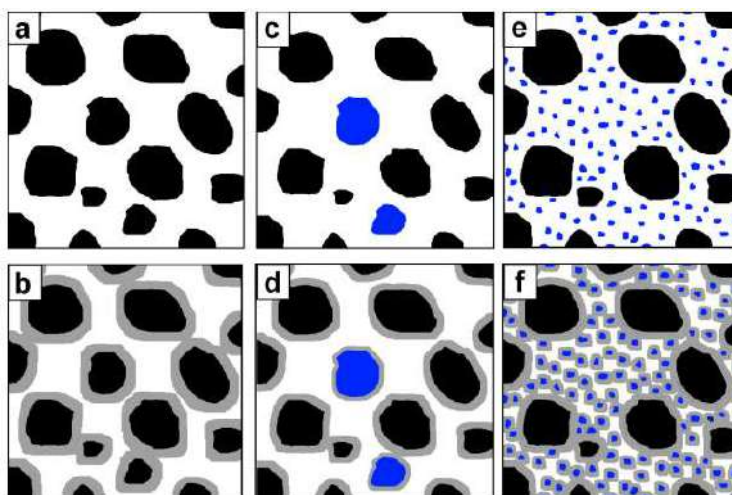
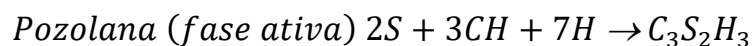


Figura II-5. Representação esquemática da hidratação do cimento: a) antes da hidratação - cimento sem adição mineral, b) após hidratação - cimento sem adição, c) cimento com enchimento das micropartículas - antes da hidratação, d) após hidratação - cimento com micropartículas (efeito de diluição), e) cimento com enchimento das nanopartículas (efeito *filler*) - antes da hidratação e f) após a hidratação - cimento com as nanopartículas (efeito de nucleação heterógena e efeito *filler*) (JAYAPALAN, 2013)

II.4.2. Efeito Químico

Como mencionada anteriormente, a incorporação de pozolanas em matrizes cimentícias promove principalmente a reação entre a Portlandita (CH), proveniente da hidratação do C₃S e C₂S, com a sílica amorfa presente, principalmente, na composição das pozolanas, produzindo silicatos de cálcio hidratados adicional (Equação II-5), podendo também haver a formação de aluminatos de cálcio hidratado (em caso da pozolana conter óxido de alumínio). Segundo METHA e MONTEIRO (2008), essa reação não é imediata, pois precisa da formação prévia do hidróxido de cálcio, contrário ao efeito físico. O consumo do CH traz significativas contribuições ao material, principalmente em relação a sua durabilidade (METHA e MONTEIRO, 2008). As fases predominantemente ativas, necessárias para a reação pozolânica, presentes nas pozolanas, são a sílica e/ou a alumina na forma reativa (amorfa):



Equação II-5

sendo *CH*: hidróxido de cálcio (proveniente da hidratação); *H*: água; *S*: dióxido de silício (amorfo) e *C-S-H*: silicato de cálcio hidratado.

A partir da avaliação da cal fixada pelas pozolanas, SHVARZMAN *et al.* (2003) sugere que a atividade pozolânica dependerá de alguns fatores, tais como: a composição mineralógica da fase (natureza do material), a quantidade presente de fases ativas nas pozolanas, o grau de desidroxilação, a área específica obtida por moagem, a composição do cimento, a razão de pozolana/cal (CaO) na mistura, a razão água/sólido da mistura e a temperatura.

Dentro dos fatores citados acima, a área específica obtida por moagem, por meio da redução do tamanho de partícula, irá promover um aumento na atividade pozolânica de tal maneira que, dependendo da intensidade, poderá tornar materiais sem ou com pouca atividade pozolânica em materiais aptos para seu uso como pozolanas (CORDEIRO *et al.*, 2008).

A Figura II-6 apresenta a influência dos diferentes tamanhos de partículas na quantidade de CaO consumido, mostrando que partículas mais finas ($C = 25$ a $40 \mu\text{m}$ e $D < 25\mu\text{m}$)

consumiram uma maior quantidade de CaO, enquanto partículas grossas ($A > 80\mu\text{m}$ e B $40 - 80\mu\text{m}$) pouco influenciaram no consumo (ADAMIEC *et al.*, 2008).

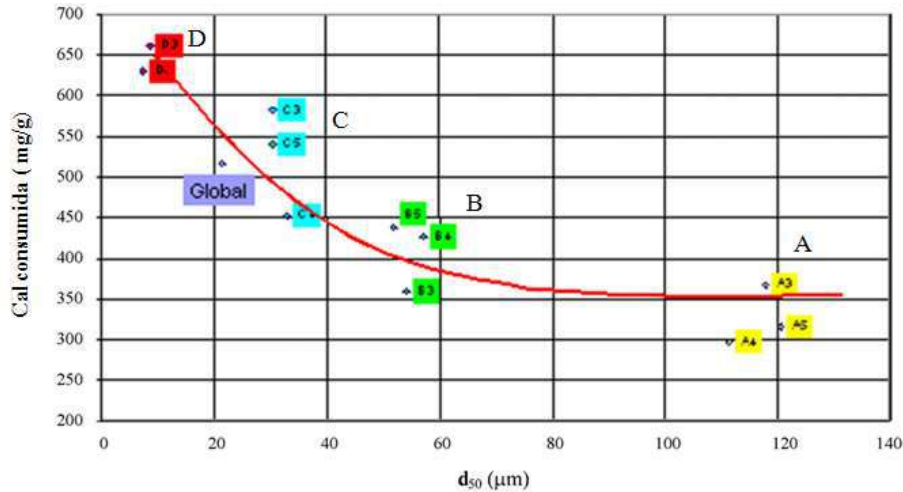


Figura II-6. Influência do tamanho de partícula (D_{50}) na massa de cal consumida (ADAMIEC *et al.*, 2008)

Outro fator importante é a composição química do aditivo mineral, que pode influenciar diretamente a reação química. Materiais que apresentem em sua composição exclusivamente SiO_2 e Al_2O_3 , e uma menor quantidade de óxido de cálcio que o cimento Portland, são denominados de materiais cimentícios suplementares (MCS), como pode ser exibido no diagrama ternário ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$) da Figura II-7. No diagrama, a disposição dos grupos está de acordo com a quantidade de óxidos que cada material possui, por exemplo, cinza volante, metacaulim, sílica ativa, escória, etc. Quando os MCS são ricos em sílica ocorrem alterações na quantidade e nos tipos de hidratos formados e, conseqüentemente, no volume, porosidade e durabilidade dos produtos da hidratação. Devido à grande quantidade de sílica, a relação C/S (CaO/SiO_2) na fase C-S-H será reduzida, levando a um maior consumo de CH. No caso de MCS ricos em alumina, o aumento da incorporação de Al no C-S-H, acarretará em uma maior quantidade de aluminatos nos produtos hidratados (LOTHENBACH *et al.*, 2011).

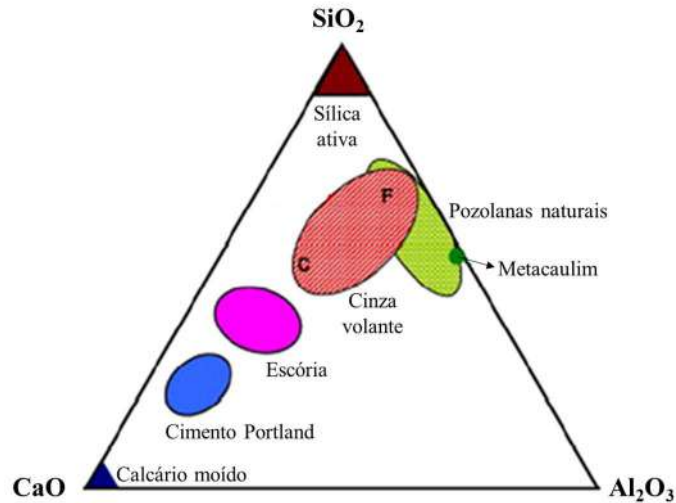


Figura II-7. Diagrama representativo das composições de diferentes materiais cimentícios suplementares obtidos com base na combinação de CaO–Al₂O₃–SiO₂ (LOTHENBACH *et al.*, 2011)

O efeito da temperatura de cura é outro fator que influencia a cinética de reação, onde o aumento de temperatura irá contribuir para a reação de hidratação diminuindo a duração dos períodos de indução, de aceleração e de desaceleração. Estudos realizados por ROJAS e CABRERA (2002) também confirmam o efeito da temperatura em pastas de cal e metacaulim em uma proporção de 1:1 em peso. As pastas curadas a 60°C apresentaram maior velocidade de consumo de cal comparada com as pastas curadas em 20°C, como ilustrado na Figura II-8. Além disso, observou-se que em temperaturas mais elevadas, acima de 110°C, há presença de reação pozolânica com o uso de materiais cristalinos, em pastas de cimento na área de petróleo (explicado amplamente no item II.5) (MIRANDA, 2008).

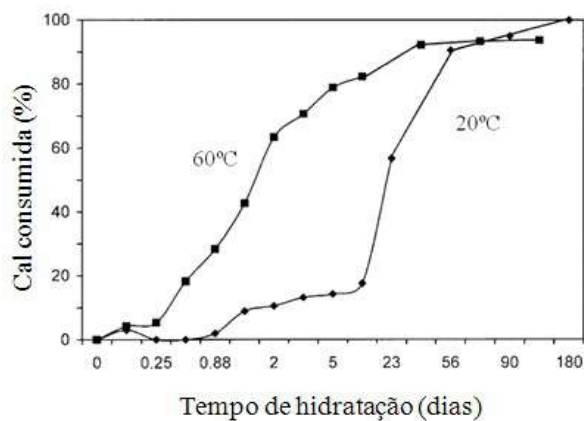


Figura II-8. Influência da temperatura de cura na atividade pozolânica com relação ao tempo de cura (ROJAS e CABRERA, 2002)

Dentro deste contexto, é possível diferenciar os mecanismos de ação originados pela presença dos aditivos minerais nas matrizes cimentícias, que modificam o comportamento físico, químico e de durabilidade de forma benéfica. Entretanto, vários estudos apontam que estes benefícios aumentam principalmente quando os seus tamanhos são reduzidos. Pela Figura II-9 é possível observar com clareza a diferença de tamanho entre as partículas nano, ultrafinas e os materiais convencionais com suas respectivas aplicações. Portanto, materiais na faixa de nano e micropartículas, com mesma composição, têm diferentes efeitos sobre a estrutura e sobre o comportamento dos sistemas a base de cimento. Devido a isso, diferentes grupos de pesquisa têm focado seus estudos em aditivos minerais ultrafinos e nanométricos nos últimos anos, além, das diferenças mineralógicas de cada componente. SCRIVENER e NONAT (2011) afirmaram que a utilização de MCS ainda está em um estado embrionário, com conclusões generalizadas, sem a compreensão completa da reatividade dos MCS.

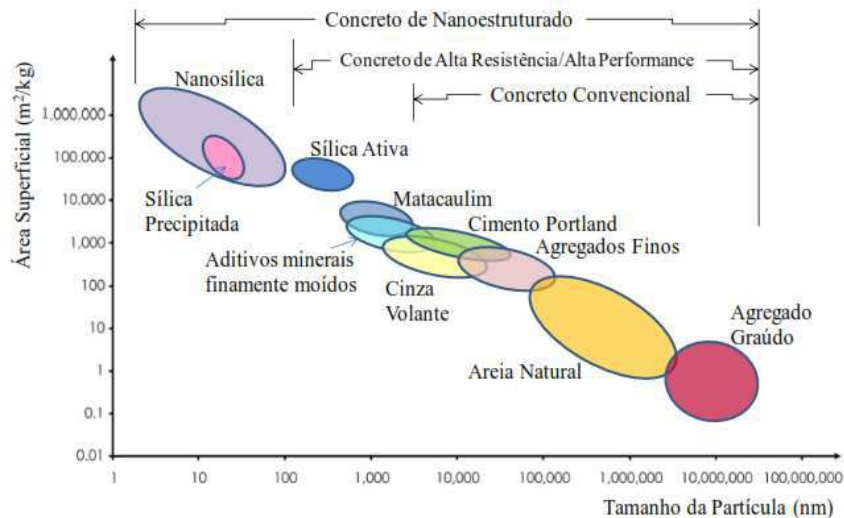


Figura II-9. Variação da área superficial em função do tamanho da partícula de materiais convencionais e nanomateriais (adaptado de SOBOLEV *et al.*, 2005a)

II.5. Cimentação para poços de petróleo

A cimentação é uma operação crítica, não só durante a perfuração do poço petrolífero, como também por toda a vida do poço. A operação envolve o bombeamento da pasta de cimento para o interior do espaço anular, espaço esse entre a formação rochosa perfurada

e o revestimento metálico descido no poço. O enchimento completo da coluna do poço, até finalizar o preenchimento do mesmo, é denominada de cimentação primária (Figura II-10).

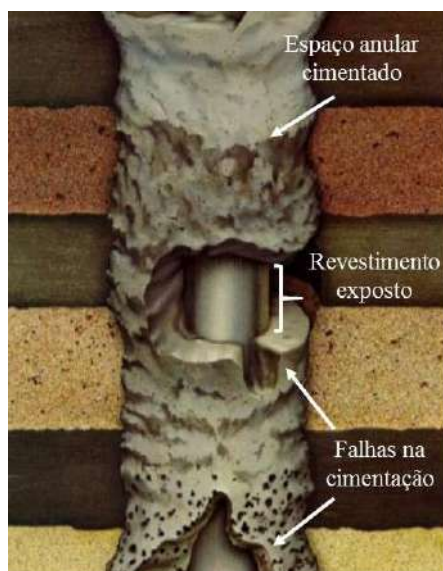


Figura II-10. Poço com falha na cimentação primária (adaptado de THOMAS, 2001)

A execução da cimentação primária tem diversos objetivos, sendo eles: evitar a migração indesejável de fluidos entre as diferentes zonas, evitar a poluição de valiosas zonas de petróleo, proteger o revestimento de pressões externas e proteger o revestimento da corrosão por fluidos e/ou gases da formação. Portanto, as propriedades exigidas para uma pasta no estado fluido e no estado endurecido dependem dos objetivos e das condições de cada operação de cimentação, assim por exemplo, para uma profundidade abaixo de 6100 m a pasta estará submetida a condições acima de 204°C e 140 MPa. Nestas condições é desejável que a pasta seja o suficientemente fluído durante o período (horas) do bombeamento, e endureça rapidamente (METHA e MONTEIRO, 2008). Segundo *American Petroleum Institute* (API) - Norma 10A, os Cimentos Portland (Classes de A a J) são ideais para atender estas necessidades, os quais se caracterizam por conter baixo ou nenhum C_3A , embora as indústrias petrolíferas prefiram utilizar cimentos Portland básicos (Classe G e H) em conjunto com aditivos (METHA e MONTEIRO, 2008).

A diversidade da aplicação das pastas na indústria do petróleo nas diversas condições de profundidade, temperatura e pressão de trabalho (METHA e MONTEIRO, 2008) demanda que a pasta deva ser projetada para que no estado fresco apresente densidade,

trabalhabilidade, tempo de espessamento, perda de fluido e desenvolvimento em acordo com as necessidades do poço. Ademais, a pasta não pode sofrer pega durante o bombeamento, apresentar água livre, e a pasta deve preencher todo o espaço anular. Depois de endurecer, a pasta deve apresentar resistência mecânica que suporte as tensões geradas na coluna e ser resistente aos ataques químicos do entorno (BOSMA *et al.*, 1999). Conforme o exposto, há demanda e necessidade de desenvolvimento de aditivos químicos ou adições minerais de cimento, para incorporação durante a mistura. Hoje em dia, mais de cem aditivos para cimentação de poços estão disponíveis, muitos dos quais podem ser fornecidos em forma sólida ou líquida. Oito categorias de aditivos são geralmente reconhecidas, tais como, retardadores (aumentam o tempo de pega), aceleradores (reduzem o tempo de pega do cimento para desenvolvimento da resistência inicial quando for necessário), estendedores (para reduzir a massa específica), pesados (para aumentar a massa específica da pasta), dispersantes (para permitir o lançamento da pasta com menor pressão de atrito), aditivos de baixa perda de água (para reduzir a perda de fluido da pasta), materiais que controlam a perda de circulação e aditivos especiais (diversos aditivos) (NELSON, 1990).

Esses aditivos modificam o comportamento do sistema cimentício, permitindo o bom desempenho de alocação da pasta no espaço anular, desenvolvendo um isolamento adequado da zona durante o tempo de vida do poço. Adicionalmente recomenda-se testes de temperatura, pressão, resistência a compressão e tração, reologia e durabilidade para determinar o desempenho e as características da pasta (MITCHELL e MISKA, 2011).

Os materiais aceleradores reduzem o tempo de pega da pasta de cimento (tempo de espessamento) (período I e II da hidratação do cimento como indicado na Figura II-1) e aumentam a resistência à compressão inicial. Além disso, aceleram o processo de endurecimento (período III e IV ilustrado na Figura II-1). O agente acelerador mais comum é o cloreto de cálcio (CaCl_2) e é recomendado em um teor de 2 a 4% em peso do cimento. NELSON *et al.* (1990) afirma que o cloreto de cálcio é o agente acelerador mais eficiente e econômico. Entretanto, o mesmo apresenta efeitos colaterais negativos, tal como, aumentar a permeabilidade final do cimento, o que diminui a resistência mecânica, comprometendo a durabilidade e uma possível corrosão (PANG *et al.*, 2014). Além do cloreto de cálcio, outros tipos de sais podem causar o mesmo efeito de aceleração, tais como carbonatos, silicatos, aluminatos, nitratos, nitritos, sulfatos e bases alcalinas (hidróxidos de sódio, potássio e amônio) (RENPU, 2016 e NELSON, 1990).

Já em poços com uma formação rochosa fraca ou não consolidada, em zonas de baixa pressão ou em casos de extensa coluna de poço, recomenda-se a utilização de materiais denominados estendedores. Estes materiais em pastas de cimentação caracterizam-se por apresentar massa específica inferior à do cimento Portland, formando assim pastas de baixa massa específica, com densidade inferior à de uma pasta normal (varia em torno de $1,7 \text{ g/cm}^3$). Além disso, a diminuição da massa específica da pasta promoverá ainda uma diminuição da pressão hidrostática durante a cimentação, e assim reduzirá a possibilidade de aparecimento de danos na formação deste tipo (minimizando a perda por filtrado). Além da redução da massa específica da pasta de cimentação, os materiais estendedores podem ser adotados para aumentar seu rendimento, através da redução do consumo de cimento (MIRANDA, 2008). O aumento de rendimento é decorrente da redução do teor de cimento na pasta por meio da substituição de uma parcela de cimento por outro material, podendo resultar em benefícios em suas propriedades mecânicas e de durabilidade. Estes materiais podem reagir de forma química e/ou podem agir apenas fisicamente, através do efeito *filler* (BALTHAR, 2010). Esses estendedores podem ser: argilas, silicato de sódio, pozolanas (terra diatomácea, sílicas, etc.), materiais leves (cinza volante, microesferas, gilsonita, perlita expandida, carvão pulverizado) e estendedores gasosos (nitrogênio ou ar) (NELSON, 1990).

Ainda pensando em alocação da pasta no poço, é evidente o quão importante é a influência da reologia da pasta no bombeamento, sendo essencial a sua caracterização para que se possa projetar as operações de cimentação dos poços. O entendimento e o controle das propriedades reológicas da pasta visam otimizar a eficiência das propriedades das pastas de cimento para deslocar-se no espaço anular sob determinado regime de fluxo e a real pressão exercida sobre as paredes do poço (NELSON, 1990). Além disso, facilitar a trabalhabilidade no bombeamento (para o espaço anular) e na mistura da pasta. A reologia das pastas de cimento é complexa, devido a manifestação das diversas interações ocorridas entre as partículas de cimento, água e os outros constituintes adicionados, o tempo e a temperatura (SHAHRIAR e NEHDI, 2012).

Após o preenchimento da pasta no poço, a mesma deve atender às resistências mecânicas definidas em projeto. O principal composto responsável pela resistência mecânica à compressão do cimento Portland é o C-S-H (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Entretanto, o aumento da temperatura pode acarretar em mudanças na composição, na microestrutura e na morfologia da fase C-S-H, fazendo com que ela deixe ser estável. Além disso, o

aumento de temperatura também facilita a formação de hidratados de silicato de cálcio cristalinos ($\alpha - C_2SH$), responsáveis pelo fenômeno chamado de retrogressão de resistência. A temperaturas superiores a 110°C, a resistência à compressão da pasta diminui, aumentando a permeabilidade dos poços ao longo de sua vida útil (NELSON, 1990). Isso é uma decorrência da conversão do silicato de cálcio hidratado em fases ricas em cálcio, provocado pelas altas temperaturas (ANJOS *et al.*, 2011 e ANJOS *et al.*, 2013). A solução é reduzir a razão CaO/SiO₂ do cimento, adicionando sílica (onde a sílica reage com CH) (NELSON, 1990 e MIRANDA, 2008).

O uso controlado de adições minerais ao cimento é uma alternativa viável para contornar os desafios encontrados na aplicação de pastas de cimento para aplicação em poços de petróleo.

II.6. Comportamento dos aditivos minerais em pastas de poço de petróleo

Alguns nanomateriais têm sido empregados nesta área, como por exemplo: nanossílicas (SANTRA *et al.*, 2012; PANG *et al.*, 2014 e SOLTANIAN e MORTAZAVI, 2016) e nanoaluminas (diâmetro meio de 140 nm) (SANTRA *et al.*, 2012) como potenciais aceleradores; nanotubos (com elevada razão de aspecto) como potencializador da resistência mecânica (SANTRA *et al.*, 2012); e diversos outros nanomateriais que afetam a permeabilidade, a resistência, a condutividade térmica e/ou elétrica da pasta (SANTRA *et al.*, 2012 e ALIAS *et al.*, 2014).

Nanossílica

Entre as diversas nanopartículas, a nanossílica (NS) está se tornando uma adição mineral cada vez mais importante em misturas a base de cimento. As características particulares da NS advêm de sua elevada proporção de SiO₂ amorfa com tamanho de partícula em escala nanométrica, possuindo assim uma área de superfície elevada em relação ao volume, proporcionando uma reatividade química superior (BIRICIK e SARIER, 2014). Por exemplo, nanopartículas com tamanho igual a 4 nm tem mais do que 50% de seus átomos na superfície e desta forma são mais reativas (SENFF *et al.*, 2012). Atualmente o uso de vários produtos de NS encontra-se limitado, devido ao seu elevado custo em comparação aos materiais convencionais. No entanto, alguns estudos têm focado no

desenvolvimento de novos processos, na tentativa de reduzir o consumo de energia e os custos de produção (BIRICIK e SARIER, 2014). O item II.7 descreve alguns métodos de produção.

A inclusão de nanossílica (NS) em pastas de cimento, argamassa e concretos é reportada por diversos autores com o objetivo de avaliar sua influência na microestrutura e nas propriedades físicas e mecânicas (QING *et al.*, 2007; JO *et al.*, 2007 e ZHANG *et al.*, 2012). Esses estudos experimentais com a NS têm mostrado um melhoramento na resistência à compressão e tração, na porosidade, no tempo de pega, na resistência ao ataque por ácidos, no módulo de elasticidade e na difusão de íons cloreto de materiais a base de cimento (SOBOLEV e FERRADA, 2005b; SENFF *et al.*, 2010; SHIH *et al.*, 2006; GAITERO *et al.*, 2008; JALAL *et al.*, 2008; NILI *et al.*, 2010; TOBÓN *et al.*, 2011; HARSH *et al.*, 2011; BERRA *et al.*, 2012; SINGH *et al.*, 2013; ZAPATA *et al.*, 2013 e BIRICIK e SARIER, 2014).

Além disso, observaram dois problemas importantes que devem ser considerados em relação ao uso da NS em materiais à base de cimento (BIRICIK e SARIER, 2014). A primeira dificuldade importante é a formação de aglomerados sólidos, que afetaria diretamente a trabalhabilidade das misturas com a NS (SENFF *et al.*, 2012), bem como afetaria nas propriedades no estado fresco e no estado endurecido (BERRA *et al.*, 2012). Então se torna necessário o uso de teores adequados de substituição do cimento por nanopartículas. Em vista disso, alguns autores (QING *et al.*, 2007; TOBÓN *et al.*, 2007; SENFF *et al.*, 2009 e HARSH *et al.*, 2011) propõem que a porcentagem adequada, em média, de nanopartículas de sílica empregada seja de 1 a 5% em massa. Outros afirmam que o teor é de aproximadamente 10 % em peso, com ajustes adequados na dosagem (JO *et al.*, 2007 e HOU *et al.*, 2013). KONTOLEONTOS *et al.* (2012) também constataram que o aumento da quantidade de NS nas pastas de cimento diminui a trabalhabilidade.

O segundo problema observado com o uso da NS em misturas de cimento é a decrescente fluidez, afetando as propriedades reológicas. A presença de nanossílica modifica as características reológicas de argamassas, como é apresentado nas Figura II-11a e II-11b. Elas ilustram a influência da NS (com teores de substituição de 0 – 2,5%, em massa, a/c de 0,35) com o mesmo teor de superplastificante em todas as amostras sobre o comportamento reológico. Nota-se na Figura II-11a que as alterações na viscosidade plástica aumentaram com a incorporação da nanossílica, e que, na Figura II-11b, o limite de escoamento aumenta consideravelmente com aumento da adição de NS, sendo o fator

reológico mais afetado (SEFFF *et al.*, 2009). Isto é consequência da elevada área de superfície das nanopartículas que promovem maiores solicitações de água ou de aditivos químicos (superplastificantes) na mistura para dispersar as partículas sólidas na solução aquosa a fim de manter a trabalhabilidade (SEFFF *et al.*, 2009; COLLODETTI *et al.*, 2011 e BERRA *et al.*, 2012). Os autores HARSH *et al.* (2011); QUERCIA (2012) e ABD.EL.ALEEM *et al.* (2014) também expõem a necessidade do aumento da adição de água nas misturas com as nanopartículas. Segundo QUERCIA *et al.* (2012), estas solicitações de água aumentam nas pastas de cimento quanto menor for o tamanho da NS, e que esta interferência negativa na trabalhabilidade pode ser reduzida com a dispersão das nanopartículas em água antes de colocá-la em contato com o cimento.

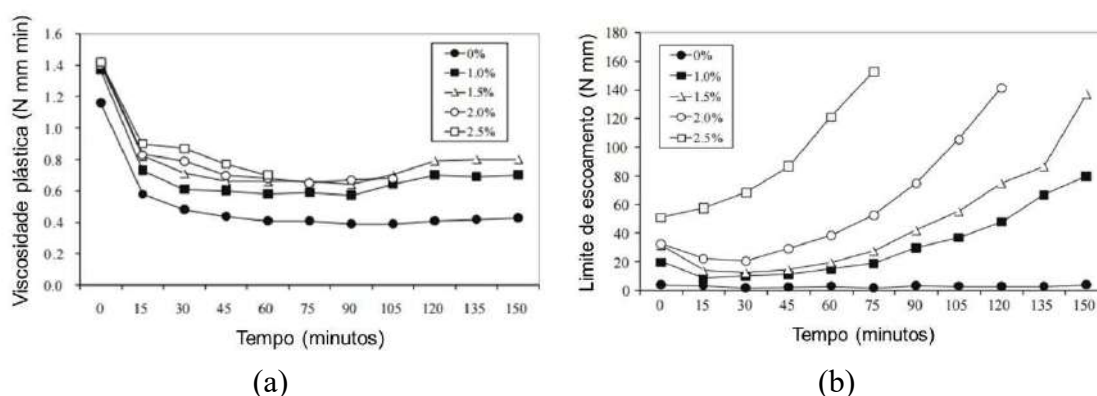


Figura II-11. Influência do teor da nanossílica no comportamento reológico da argamassa ao longo do tempo: viscosidade plástica (a) e limite de escoamento (b), (SEFFF *et al.*, 2009)

Por outro lado, COLLODETTI *et al.* (2011) mostraram que quanto maior o teor de nanopartículas (0,1, 0,2, 0,3 e 0,5% de substituição do cimento, em massa) empregado maior o teor de superplastificante necessário para manter a trabalhabilidade da mistura e menor é o grau de hidratação observado. Portanto, a velocidade de reação de hidratação de pastas com nanopozolanas sofre influência do teor de superplastificante empregado nas misturas.

Os estudos sobre a incorporação da NS têm crescido bastante nos últimos anos em diversas áreas da construção como descrito nos parágrafos anteriores. No entanto, a incorporação da NS na indústria de petróleo e gás é ainda limitada e estudos nessa área ainda são escassos. Mesmo com os gargalos encontrados com o uso da NS, os benefícios mostrados por diferentes pesquisas trouxeram a atenção das indústrias de petróleo e gás.

Este efeito das nanopartículas de NS como aceleradoras foram reportados previamente por diferentes autores (BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004; QING *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 2008; SENFF *et al.*, 2009 e LAND e STEPHAN, 2012). Eles observaram que as nanopartículas de sílica aceleram as reações químicas durante a hidratação, especialmente nas primeiras etapas da hidratação, conforme ilustrado por SENFF *et al.* (2009) na Figura II-12. Nela, eles compararam as pastas de cimento com e sem adição de NS. A NS utilizada possuía uma superfície específica de 300 m²/g correspondendo a um diâmetro médio de 9 nm. SENFF *et al.* (2009) ainda presenciaram a formação antecipada de CH em amostras com adição de NS, com 9 horas em comparação com amostra sem NS. Desta forma pode-se dizer que a presença dos cristais de CH pode ser um indicativo de que a hidratação do cimento foi acelerada pela presença de NS. Esta rápida hidratação envolveu redução do tempo de pega, menor tempo de duração do período dormente e, conseqüentemente, menor tempo necessário para que o pico de calor da hidratação fosse atingido.

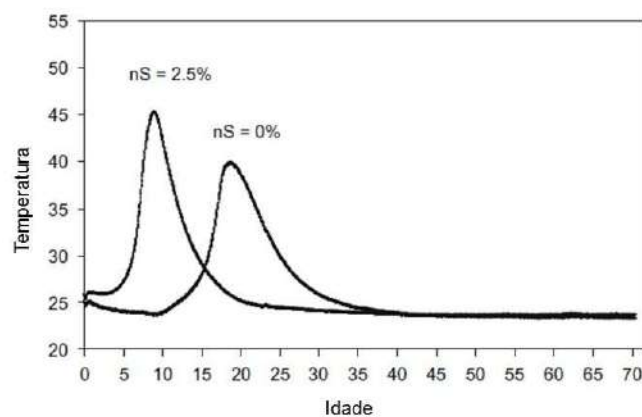


Figura II-12. Influência da nanossílica sobre a temperatura de hidratação na pasta de cimento (adaptado SENFF *et al.*, 2009)

Além da nanossílica e da nanoalumina, outra adição utilizada também como um potencial acelerador é a nano C-S-H (preparado pelo método de precipitação das soluções aquosas de silicato de sódio e nitrato de cálcio) em matérias à base de cimento (THOMAS *et al.*, 2009). A aceleração da reação de hidratação na cimentação de poços de petróleo é importante porque diminui o tempo de *wait-on-cement* (WOC). Um tempo mais curto WOC é desejável para reduzir o tempo de operação, que pode ser muito elevado em poços *offshore* e em zonas de baixa temperatura (PANG *et al.*, 2014). Para isso deve-se principalmente projetar uma pasta ideal para cada condição enfrentada.

A Figura II-13 apresenta o efeito de diferentes aditivos sobre a aceleração da hidratação. É possível observar que o efeito de aceleração do CaCl_2 (2% em massa do cimento) é significativamente diferente da nanossílica. Enquanto que o CaCl_2 pode reduzir o período de indução e aumentar o pico da hidratação, a nanossílica (diâmetro médio de 30 nm) parece reduzir somente o período de indução sem afetar o pico da hidratação. (SANTRA *et al.*, 2012). CHOOLAEI *et al.* (2012) também observou este comportamento de aceleração pela NS em pastas de cimentação de poços. A nanossílica permite diminuir o tempo de pega e cortar o período dormente, além de inibir o aparecimento de água livre na pasta. PANG *et al.* (2014), explicam que os resultados apresentam uma expressiva correlação entre o calor de hidratação acumulado e a resistência à compressão, onde o aumento da resistência com a nanossílica (teores de 1 e 2%, em relação à massa de cimento) sugere que mais C-S-H é gerado entre os poros, levando a uma microestrutura mais densa, o que já havia sido observado por outros autores (BALZA *et al.*, 2011). Além disso, o tamanho da partícula e uma estrutura amorfa também é desejada para a aceleração da hidratação na cimentação de poços (SANTRA *et al.*, 2012).

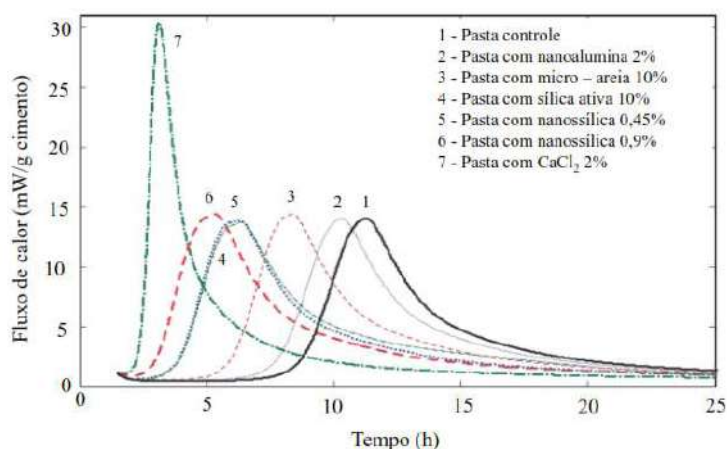


Figura II-13. Calor de hidratação do cimento classe H com os diferentes aceleradores a temperatura de cura de 60°C (adaptado de SANTRA *et al.*, 2012)

Nos estudos realizados pelos autores LAND e STEPHAN (2012), utilizando 1,0% de NS em pastas de cimento com partículas que variam de 7 nm a 295 nm de diâmetro, eles afirmaram que a aceleração da hidratação depende principalmente da área superficial das nanopartículas da sílica. A NS promove novos sítios de nucleação (efeito de nucleação), os quais aceleram a hidratação devido à maior área superficial, e também estimulam o

crescimento dos produtos hidratados (THOMAS *et al.*, 2009 e ZYGANITIDIS *et al.*, 2011).

SOLTANIAN e MORTAZAVI (2016) desenvolveram um sistema de cimento para cimentação de poços, para zonas de baixa temperatura contendo: nanossílica (1% em massa do cimento), material esférico oco, cimento classe – G e aditivos como dispersantes e agentes de controle de perda de fluido. Os resultados evidenciaram um menor tempo de espessamento (47 minutos) e apresentaram boas condições reológicas, além de não encontrar nenhum fluido livre nas pastas. Li *et al.* (2017) também estudaram o efeito da baixa temperatura (8°C) nas pastas com diferentes teores, de 0,5 a 2,5% de nanossílica. Os autores, reportaram melhora significativa nas propriedades mecânicas, quando incorporaram 1,5 % de NS.

Quando as nanossílicas são utilizadas na hidratação do cimento Portland, elas aumentam a quantidade de C-S-H gel como resultado da reação de NS com o C-H acelerando a hidratação de C₃S e C₂S, além de preencherem os espaços entre as partículas de cimento e os produtos hidratados, atuando como *nanofiller* (CHOO LAEI *et al.*, 2012). LI *et al.* (2004) provaram o efeito de preenchimento dos poros, através do consumo do CH, explicando o ganho de resistência.

Sílica ativa ou microssílica

A sílica ativa (SA), uma pozolana artificial, é um subproduto industrial da produção de silício metálico e ligas metálicas ferro-silício. Nesse processo vapores de SiO são produzidas e após a oxidação pelo ar, condensam na forma de esferas muito finas (TAYLOR, 1990). A sílica ativa é uma das adições minerais tradicionais mais utilizados na indústria da construção civil e em misturas com cimento desde 1970 (ACI 234R-06). Ainda hoje ela é foco de pesquisas destacando-se pelas suas propriedades físicas (amorfismo, tamanho de partícula, elevada reatividade e alta área de superfície específica) e químicas apresentadas em comparação às demais adições tradicionais (KADRI e DUVAL, 2009; MULLER *et al.*, 2015; ROSSEN *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2015; NILI e EHSANI, 2015 e LIU *et al.*, 2015).

A sílica ativa se caracteriza por apresentar tamanho médio de partículas da ordem de 0,15 µm, ou seja, aproximadamente 100 vezes mais fina que o cimento. Conseqüentemente sua área superficial específica é muito elevada, igual a 20 m²/g, em média (NELSON,

1990). Estas características químicas e físicas da sílica ativa contribuem para um melhor desempenho da resistência e aceleração das reações de hidratação principalmente em idades precoces (SILER *et al.*, 2012). Porém, ROMANO *et al.* (2008) explicam que para poder desenvolver o seu potencial diferenciado em relação às outras adições minerais tradicionais, a sílica ativa deve se encontrar desaglomerada e dispersa, expondo assim toda a sua superfície reativa.

A sílica ativa também tem sido muito utilizada em pastas de cimentação de poços por muitas décadas. De acordo com MULLER *et al.* (1991) é possível atingir diversos benefícios, tais como: diminuição da massa específica da pasta (atuação como um estendedor), aumento da demanda de água e melhora da resistência à compressão. Além disso, o grau de pureza e de solubilidade do material torna-o adequado para o combate da retrogressão em cimentos em temperaturas acima de 110° C, diminuição da permeabilidade e redução da taxa de carbonatação do cimento. NELSON (1990) explicam que a finura da sílica ativa é fundamental para promover a redução da permeabilidade da pasta, e por isso, esse material é utilizado para a prevenção de migração de gás no anular. Além disso, também promove benefícios na reologia e controle de filtrado da pasta. Inclusive, a sílica ativa tem a característica de reduzir o risco da segregação (BENAICHA *et al.*, 2015).

SANTRA *et al.* (2012) expressam o efeito de aceleração com 10% (em massa de cimento) de sílica ativa em pastas de poços a 60°C. Por conseguinte, a sílica ativa pode ser considerada como uma adição mineral versátil para cimentação em pastas de poços.

LILKOV *et al.* (2014) estudaram também a reatividade pozolânica da sílica ativa de acordo com o padrão Búlgaro (BDS 16720 – 87), com a duração de ensaio de 30 dias, onde 0,5 g da amostra foi adicionada numa solução de 20% de hidróxido de cálcio. Eles encontraram, até os primeiros 15 dias, um aumento progressivo da reatividade pozolânica da sílica ativa e, após este tempo, a sua reatividade aumentou mais lentamente.

Diversos trabalhos afirmam que é mais eficiente a adição da nanossílica na resistência em concretos do que o uso da sílica ativa, embora a quantidade em massa seja muito menor (JO *et al.*, 2007; JALAL *et al.*, 2012 e NILI e EHSANI, 2015). Tal afirmação é justificada pelo mecanismo de nucleação da nanossílica (GAITERO *et al.*, 2010 e LAND e STEPHAN, 2012). Além disso, a nanossílica tem uma reatividade pozolânica, que é muito maior em comparação a sílica ativa (JO *et al.*, 2007; TOBÓN *et al.*, 2007; KORPA

et al., 2008 e SINGH *et al.*, 2013). NILI e EHSANI (2015) expressam, ainda, a superioridade do uso da nanossílica na resistência à compressão em relação ao uso da sílica ativa, nos teores de 3 e 5%. No entanto, HOU *et al.* (2013) afirmam que, baseado em seus testes, a pasta com sílica ativa possui um maior grau de hidratação do cimento em comparação com a nanossílica, ambas contendo um teor de 5%.

Os estudos de TAVAKOLI e HEIDARI (2013) propõem que somando-se as duas adições minerais, nanossílica e sílica ativa, um melhor desempenho dos concretos é alcançado em comparação àqueles concretos que contaram com apenas uma das adições. Essa combinação resultou em um aumento de 42% na resistência à compressão, em comparação com a amostras de controle, para a proporção de 10% e 1% da sílica ativa e nanossílica, respectivamente. Isto comprovou que a combinação sinérgica de ambas pode ser utilizada a fim de melhorar as propriedades do concreto.

Quartzo (Sílica 325#)

Em alguns estudos é possível observar reatividade do quartzo (BENEZET e BENHASSAINE, 2009), nos quais, segundo os autores, o ganho obtido foi devido à redução do tamanho do quartzo. Por exemplo, quartzo, que apresenta distribuições granulométricas com tamanhos entre 1 e 10 μm , manifesta reatividade entre 28 e 90 dias de cura, a 20°C. Para tamanhos maiores que 10 μm , o quartzo contribui pouco ou quase nada na reação pozolânica entre os 90 e 365 dias de cura. Além disso, LAWRENCE *et al.* (2003) e CYR *et al.* (2005) constataram que o quartzo aumenta o grau da hidratação em relação à argamassa de referência. Os dois principais efeitos físicos responsáveis por esse aumento são o efeito de diluição e a nucleação heterogênea. Estes efeitos dependem da distribuição granulométrica, do teor de substituição do quartzo na mistura e da composição química do cimento. Diversas outras pesquisas têm sido realizadas com a adição mineral quartzo em relação à sua reatividade (RAHHAL *et al.*, 2005 e BONAVETTI *et al.*, 2006).

Na área de construção civil, considera-se que materiais pozolânicos devem ser amorfos. No entanto, na área de cimentação de poços de petróleo, em pastas que serão submetidas a temperaturas superiores a 110°C utiliza-se sílica cristalina (quartzo), que reage com a portlandita (CH) gerada na hidratação do cimento, ou seja, fazendo com que a sílica se comporte como pozolana (MIRANDA, 2008).

A adição de sílica cristalina (quartzo) pode ser na forma de areia de sílica (*silica sand*), e pó de sílica (*silica flour*), apresentando faixa de tamanho entre 75 e 210 μm , e partículas inferiores a 75 μm , respectivamente (BEZERRA, 2006). A incorporação destas diferentes adições minerais em pastas de cimentação de poços, usando teores de 35 até 40% em massa do cimento, é recomendado com o objetivo de reduzir a razão molar entre CaO/SiO_2 na pasta, até valores próximos a 1, a fim de prevenir a retrogressão nas propriedades físicas e químicas, em temperaturas próximas a 110°C (NELSON, 1990; ALP e AKIN, 2013 e DE FARIAS *et al.*, 2013). Inclusive, utilizando-o em conjunto com outros materiais, somando os benefícios de ambos, SOUZA *et al.* (2012) demonstraram que pastas de cimento com resíduos de cerâmica e *silica flour* produzem produtos hidratados de baixa relação de Ca/Si próximos a 1, o que mantém a resistência à compressão de forma moderada (próximos a 17 MPa).

Como descrito anteriormente, as pesquisas mencionam apenas a utilização deste quartzo em tamanhos micrométricos e estudos não foram encontrados que mostram a utilização do quartzo com tamanhos ultrafinos ($< 10 \mu\text{m}$) em pastas de cimentação de poços.

Metacaulim

O metacaulim é uma pozolana artificial que se caracteriza por sua elevada atividade pozolânica. Além disso, a capacidade pozolânica do metacaulim aumenta, devido ao conteúdo de aluminatos, os quais, reagem com o CH promovendo a formação de C-A-H (aluminato de cálcio hidratado) (MORSY, 2005 e AMIN *et al.*, 2012).

De acordo com HEINOLD *et al.* (2002), o metacaulim promove benefícios nas propriedades das pastas de cimentação, tais como, permeabilidade, desenvolvimento de resistência à compressão, resistências à tração e à flexão, controle de gás e resistência à penetração de íons sulfato. SALAH *et al.* (2010) afirmam ainda que as pastas apresentam uma elevada resistência ao ataque de íons cloreto.

DE FARIAS *et al.* (2013) verificaram a eficiência de adições minerais amorfas (metacaulim - MK) e cristalinos (*silica flour* - *sf*) na retrogressão. Eles observaram que a retrogressão foi menor nas pastas com MK e *silica flour*, ambas com teor de 40%, apresentando uma relação CaO/SiO_2 igual a 1,26 e 1,07, respectivamente, o que favorece a formação de fase C-S-H rica em sílica. Tais relações são refletidas nos resultados de resistências à compressão, conforme mostra a Figura II-14. Segundo SMITH (1980),

resistências superiores a 17 MPa são suficientes para que as pastas cimentícias suportem os esforços mecânicos gerados nos poços. Portanto, o metacaulim por ser um material que apresenta amorfismo com alguns picos de cristalinidade é mais eficiente no combate a retrogressão, mesmo com um baixo teor de adição (20%) em massa do cimento. Além disso, estudos realizados por KHODAEAN *et al.* (2013) encontraram um aumento da resistividade eléctrica durante a cura do cimento em pastas de poço de petróleo com a inclusão de 10% da MK

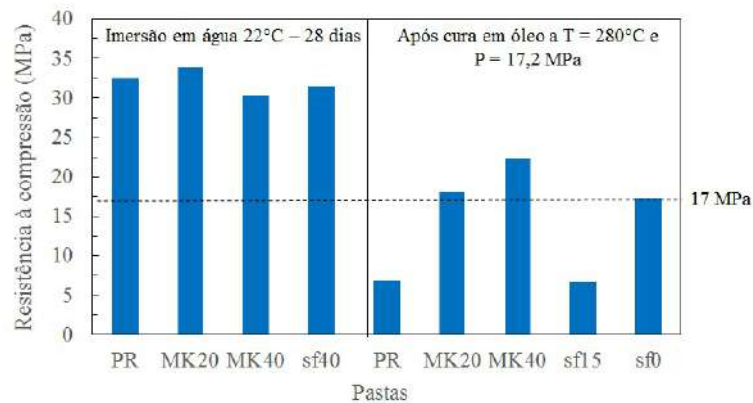


Figura II-14. Resistências das pastas com metacaulim (MK): após cura por imersão em água a 22°C por 28 dias (a) e após cura de 28 dias continuaram a cura em óleo a temperatura de 280°C e pressão de 17,2 MPa durante 3 dias em uma câmara pressurizada (b) (adaptado DE FARIAS *et al.*, 2013)

Os estudos realizados por BU *et al.* (2016) encontraram que as pastas com 40 a 60% de substituição do cimento pelo MK demonstraram baixa porosidade e maior resistência à corrosão, pela presença do efeito *filler* (Figura II-15). Portanto, os autores recomendam ao MK como substituto do cimento nas pastas de poços profundos, poços com ambiente ácidos e em poços geotérmicos.

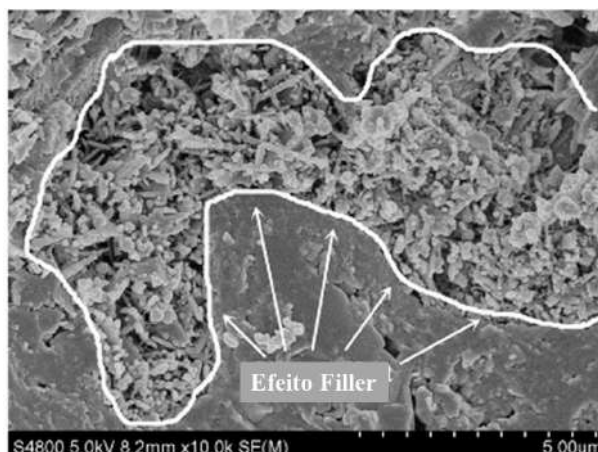


Figura II-15. Micrografia do MEV de MK com 30% a 75°C (adaptado de BÚ *et al.*, 2016)

Diversos autores (CHANG *et al.*, 2007; HE e SHI, 2008; MORSY *et al.*, 2010 e EL-GAMAL *et al.*, 2017) expressam que há poucas pesquisas focadas na aplicação de nanoargilas em construção. Segundo MORSY *et al.* (2010), a adição de nanometacaulim (nMK) pode aumentar a nucleação de CH. Conseqüentemente, as nanopartículas aumentaram a reação de hidratação do cimento, produzindo mais cristais de hidratação. Além disso, as placas de partículas de nMK atuam como fibras entre os produtos hidratados, levando a uma ponte entre as microtrincas na matriz e, assim, promovendo a resistência à propagação da fratura e ao surgimento de novas trincas antes de serem tracionadas até a ruptura.

Também MORSY *et al.* (2012) estudaram o comportamento dessas nanopartículas de metacaulim em argamassas a elevadas temperaturas. Eles indicaram que a substituição do cimento por 5% (em massa do cimento) de nMK a 250°C (por 2 horas) resultou numa maior resistência à compressão. Com o incremento da temperatura de 250 para 800°C (por 2 horas) e contendo 15% de nMK, os autores encontraram um aumento da resistência à compressão em comparação aos outros teores de substituição. Em outra pesquisa MORSY *et al.* (2014) ensaiaram teores de substituição mais baixos (2,5; 5,0; 7,5 e 10%) de cimento por nMK a temperatura ambiente. Os resultados encontrados indicam aumento da resistência à compressão com adição de até 7,5% do nMK e diminuição com o teor de 10%. Na literatura não foram encontradas pesquisas utilizando metacaulim de tamanhos ultrafinos e nanométricos em pastas de cimentação para poços.

Em função da complexidade da aplicação e das condições extremas de temperatura e pressão, o cimento deve ser minuciosamente projetado para atender aos requisitos de

resistência a sulfatos, tempo de espessamento, durabilidade, reologia, fluido livre (capacidade de manter a água na mistura) e resistência mecânica, entre outros. Portanto, ao se projetar uma pasta, deve-se ter uma previsibilidade maior na sua formulação, garantindo menores custos e maior confiança nas operações.

II.7. Métodos de obtenção de pós ultrafinos e nanométricos

Os métodos de síntese de nanopartículas podem ser classificadas em duas categorias: *top-down (break-down)* e *bottom-up (build-up)* (YOKOYAMA e HUANG 2005). O método *bottom-up* envolve a nanotecnologia molecular, na qual as estruturas orgânicas ou inorgânicas são construídas átomo por átomo ou molécula por molécula, sendo também denominado de “método químico”. Por outro lado, o método de *top-down* envolve a manipulação do material da escala macro para escala nanométrica (SOBOLEV e FERRADA, 2005a e SHRIVASTAVA *et al.* 2011), por meio de processos mecânicos de quebra de partículas. Ambos os métodos podem produzir partículas pelas três vias de produção: fase vapor, fase líquida e em estado sólido, como amostra a Figura II-16 (YOKOYAMA e HUANG 2005).

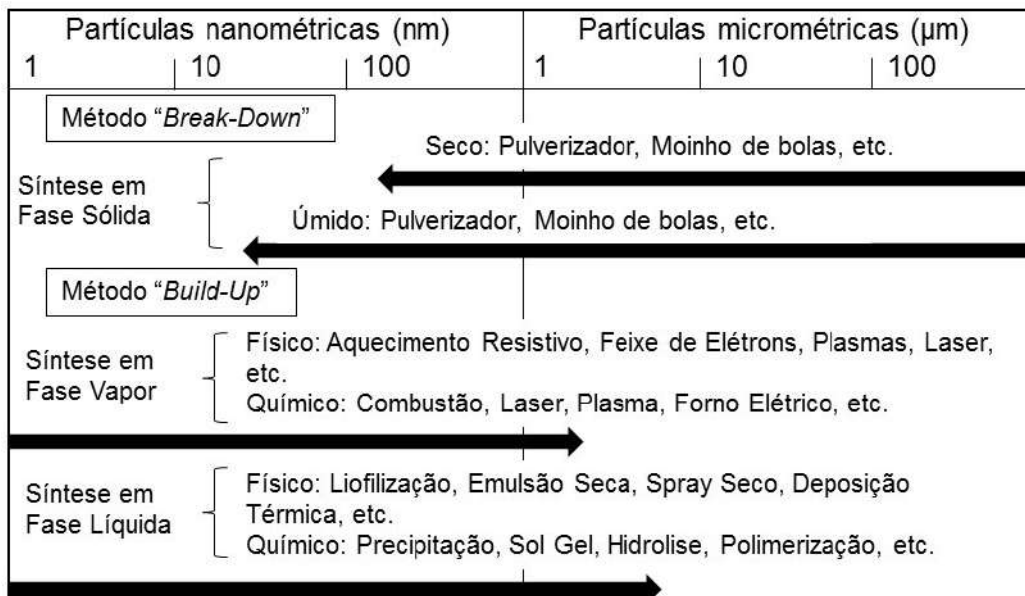


Figura II-16. Representação diagramática dos métodos de produção de partículas nas escalas finas, ultrafinas e nanométricas com seus respectivas técnicas utilizadas (adaptado de YOKOYAMA e HUANG, 2005)

Sínteses em fase vapor

A síntese em fase vapor é um método característico da técnica *bottom-up*, na qual a formação das nanopartículas ocorre em fase gasosa por meio da condensação dos átomos ou moléculas do material desejado, sendo o método mais frequentemente usado a vaporização. Este método consiste no aquecimento do material até o ponto de vaporização do mesmo, para que ele possa ser condensado em seguida. Por esse método são sintetizados, por exemplo, o dióxido de titânio e dióxido de silício (SAKTHIVEL e VENKATESH, 2012).

Sínteses em fase líquida

Há vários métodos de preparação de nanopartículas na fase líquida, como precipitação, processos sol-gel, polimerização, cristalização, etc. A principal vantagem de síntese em fase líquida é que ela é realizada a uma temperatura inferior à síntese em fase gasosa. Esta via de síntese tem sido utilizada com sucesso para obter nanopartículas de cobre, ouro, prata e inúmeros óxidos metálicos, tais como o hidróxido de lantânio, óxido de manganês, índio, óxido de ferro e de paládio, dentre outros (SAKTHIVEL e VENKATESH, 2012). Este método é característico da técnica *bottom-up*.

As fases de sínteses líquida e gasosa, que seguem a técnica *bottom-up*, distinguem-se por apresentar um melhor controle do tamanho (distribuição granulométrica estreita) e do formato de partícula, além de apresentar elevada pureza (SOVOLEB e FERRADA, 2005a).

Sínteses em fase sólida

Esta via é característica da técnica *top-down*. A técnica mais empregada por este tipo de síntese utiliza a ação da força mecânica para produzir pós nanométricos (KOCK, 2003 e SOBOLEV e FERRADA, 2005a). A técnica mais comumente usada é a moagem de alta energia, que por meio de processos físicos as partículas são quebradas, produzindo os pós finos, ultrafinos e nanométricos. Outra técnica é a litografia ou gravura, que é análoga aos processos utilizados na fabricação de dispositivos semicondutores, sendo relativamente dispendiosa (MARTINS, 2009).

A rota *top-down* utiliza esforços mecânicos para promover mudanças significativas nas propriedades dos materiais, tais como: condutividade eletrônica, absorção ótica, reatividade química e propriedades mecânicas. A redução do tamanho promove também maior exposição dos átomos localizados na superfície das partículas (SOVOLEB e FERRADA, 2005a). Pelas características apresentadas, os pós ultrafinos e nanométricos obtidos por rota mecânica são mais atraentes do ponto de vista de aplicação de diferentes setores da indústria (MENDE *et al.*, 2003; HE *et al.*, 2004; KWADE e SCHWEDES, 2007 e KNIEKE *et al.*, 2010).

Pelos resultados encontrados no trabalho de CARREÑO (2008), na obtenção de nanopartículas de PbTiO₃ por moagem de alta energia, concluiu-se que o método mecânico de obtenção pode ser tão eficiente quanto o método químico, em especial quando são utilizados os moinhos de meio agitado a úmido (STENGER *et al.*, 2005a; KNIEKE *et al.*, 2009; SHRIVASTAVA *et al.*, 2011 e SCHILDE *et al.*, 2013).

Por outro lado, estes se tornam menos atraentes devido aos custos de operação. Estes custos são influenciados principalmente pelo desgaste das cargas de moagem e pelo alto consumo de energia, de forma que se faz necessária a otimização do processo da cominuição a fim de propiciar um menor custo operacional (BREITUNG-FAES e KWADE, 2008). Por esta razão, muitos trabalhos de pesquisa são realizados visando a redução de consumo de energia da moagem e o aumento da qualidade do produto. Economicamente, a moagem ultrafina é ainda viável devido a seus custos comparativamente mais baixos em relação aos processos químicos (WELLEMKAMP *et al.*, 1999).

II.8. Moagem

Geralmente, a moagem é o último estágio de fragmentação das partículas em diversas indústrias, cujos tamanhos alcançados com a quebra devem estar de acordo com os processos subsequentes (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006), tais como: concentração mineral, pelotização, dissolução e combustão. Além da indústria mineral, esta etapa da cominuição é aplicada também em diversas outras áreas industriais, como a indústria de tintas, química, alimentícia, cimento, etc.

Neste processo de fragmentação, a quebra é promovida pelos esforços mecânicos aplicados pelos corpos moedores, provocando deformação e fratura das partículas. Os esforços são comumente classificados entre normais e tangenciais. Os esforços normais podem ainda ser divididos em esforços de compressão e de tração, enquanto os tangenciais correspondem aos esforços de cisalhamento (TAVARES, 2005). A incidência desses esforços sobre as partículas poderá provocar deformações nas mesmas, gerando tensões internas nos sólidos. Estas deformações se caracterizam por apresentar diferentes comportamentos, podendo ser elástico, plástico, viscoso ou composto (elasto-plástico ou visco-elástico). Assim, uma partícula qualquer irá fraturar quando o esforço ao qual ela é submetida for suficientemente alto para romper as ligações atômicas da estrutura cristalina, ou seja, superar a resistência do material.

O fenômeno de fratura é explicado pela mecânica da fratura dos sólidos, que se baseia nas análises de fratura de um material frágil e elástico realizada por Griffith na década de 1920. Nestas análises, Griffith considerou que nenhum sólido é ideal e que eles possuem inúmeras trincas microscópicas, denominadas de falhas de Griffith. Ao submeter o material a um esforço, as tensões se concentram nas terminações das trincas provocando o avanço da mesma por onde se propaga até a fratura do material (AUSTIN e CONCHA, 1994).

II.8.1. Moagem ultrafina e nanométrica

As partículas ultrafinas abrangem uma faixa de tamanhos de partículas abaixo de 10 μm , sendo chamados de partículas finas os tamanhos entre 10 μm e 100 μm (WELLENKAMP *et al.*, 1999). No presente trabalho as partículas nanométricas são consideradas aquelas cujo tamanho se situa abaixo de 100 nm. De acordo com a indústria, esta classificação poderá variar, como por exemplo, para a indústria de tintas as partículas abaixo de 1 μm são consideradas finas, enquanto para a indústria mineral, as partículas finas estão na faixa de 10 μm a 1mm, sendo que abaixo de 10 μm a partícula é considerada ultrafina. Com isso a definição de moagens fina e ultrafina varia de uma indústria para outra (JANKOVIC *et al.*, 2003).

A moagem fina e ultrafina é uma extensão do limite da moagem, no sentido da redução do tamanho até a faixa submicrométrica e no processamento de materiais ultrafinos (WELLENKAMP *et al.*, 1999). A moagem ultrafina é uma técnica bastante utilizada nas indústrias de pigmentos, alimentos, química e cerâmica para a produção destes pós. Na

indústria mineral a sua aplicação tem sido relativamente limitada nas usinas. Entretanto tem sido observado um aumento quanto ao seu uso devido à crescente necessidade da obtenção de partículas com granulometria cada vez mais finas (TAVARES, 2005; CELEP *et al.*, 2011; JANKOVIC, 2003 e CELEP e YAZICI, 2013).

A moagem ultrafina permite a produção de pós ultrafinos, com um aumento significativo da área específica superficial, bem como de outras propriedades desejáveis, tais como, amorfização e maior reatividade química devido ao aumento da energia livre nas superfícies da partícula (TAVARES *et al.*, 2001). O aumento do tempo de moagem acarreta em alguns fatores, como por exemplo: fratura, mudança no formato da partícula e aglomeração de partículas. Essas consequências levam também a uma mudança na porosidade dos componentes produzidos a partir deste material (TAVARES, 2005).

Os processos de moagem ultrafina podem ser realizados em ambiente seco ou úmido, dependendo do tipo de moinho. A moagem a úmido tem vantagem sobre a moagem a seco, embora produzam maior contaminação devido às maiores taxas de desgaste dos corpos moedores e do revestimento do moinho, as quais são de 5 a 7 vezes maior do que a moagem a seco. A moagem a úmido requer apenas 77% da potência para moer o material, para a mesma granulometria, do que aquela demandada pela via a seco. Isso advém da fluidez da polpa e da ação do transporte de água (METSO, 2005). Nas moagens fina e ultrafina, a aplicação desejada dos produtos dessa operação irá determinar o ambiente da moagem.

A obtenção de partículas finas e ultrafinas por moagem é um desafio. De forma geral, as dificuldades derivam dos seguintes fatores (AUSTIN e CONCHA, 1994):

- À medida que o tamanho da partícula diminui, as partículas tornam-se mais resistentes, devido à menor probabilidade de conter defeitos;
- Menor probabilidade das partículas serem capturadas pelos corpos moedores;
- Amortecimento dos choques entre os corpos moedores causados pela presença das partículas finas e ultrafinas, produzindo uma menor fratura das partículas;
- A probabilidade de ocorrer fratura das partículas diminui, havendo um aumento das deformações permanentes, quando essas partículas apresentam plasticidade;
- Partículas muito finas submetidas a grandes esforços sofrem reaglomeração, devido à restituição das ligações químicas entre as superfícies das partículas.

Nos seus estudos de moagem ultrafina KNIEKE *et al.* (2009) relatam a existência de um limite de tamanho alcançado pelas partículas, a partir do qual o seu tamanho permanece aproximadamente constante, mesmo após tempos prolongados da moagem. Este limite é denominado “limite aparente da moagem” (KNIEKE *et al.*, 2009). Um dos primeiros pesquisadores que estudaram a existência deste limite foi CHO *et al.* (1996) com seus estudos de moagem a úmido de quartzo em um moinho de meio agitado alcançando tamanhos na faixa de 40 a 50 nm. Já para tamanhos na faixa de micrômetros este limite de tamanho não é tão crítico nos processos de moagem convencional (CHO *et al.*, 1996), como também foi observado por WANG e FORSSBERG (2006).

O limite de moagem por via úmida é influenciado principalmente pela estabilização da suspensão (STENGER *et al.*, 2005a). O efeito das interações entre as partículas aumenta significativamente conforme as partículas se tornam mais finas, em especial para tamanhos abaixo de 1 μm , prejudicando a estabilização da polpa (MENDE *et al.*, 2003). De acordo com KNIEKE *et al.* (2009) este limite de moagem aparente pode ser controlado com o uso de aditivos químicos promovendo uma maior dispersão entre as partículas. Compreende-se, portanto, que a força mecânica não é suficiente para gerar fragmentos ultrafinos, embora sejam utilizados moinhos de alta energia. Nesses casos se torna muito importante a intervenção química na moagem para contribuir no avanço da quebra.

Assim, uma vez que a polpa é estabilizada, a moagem pode ser continuada até obter um tamanho reduzido, limite, da partícula, não ocorrendo mais a quebra mesmo com aumento da energia. Nesse ponto é alcançado o limite verdadeiro da moagem (KNIEKE *et al.*, 2009), pois o tamanho da partícula é tão pequeno que a probabilidade de encontrar defeitos (falhas de Griffith) é mínima, de maneira que ela se tornará mais resistente, se comportando quase com um material ideal (AUSTIN e CONCHA, 1994).

Neste contexto, pode-se afirmar que a moagem ultrafina é uma passagem para alcançar tamanhos de partículas nanométricas. Portanto, os diversos fatores mencionados na moagem ultrafina são também considerados nas moagens nanométricas. Porém de forma mais significativa, devido aos tamanhos (10^{-9} m), é obrigatoriamente realizada em meio úmido. Em outra pesquisa, KNIEKE *et al.* (2010) ressaltaram que o fator mais afetado na produção de nanopartículas é a viscosidade, o que frequentemente limita a redução do tamanho da partícula.

Os vários fatores que influenciam a moagem (ultrafina e nanométrica) mencionados no tópico anterior, convergem para o alto consumo energético e para a cinética lenta desta moagem, usando equipamentos convencionais de moagem. Isso levou ao desenvolvimento de determinados tipos de moinhos visando acelerar os processos. Esses moinhos são capazes de produzir intensa fragmentação de materiais por meio da aplicação de altas taxas de transferência de energia, sendo conhecidos como moinhos de alta energia (CARREÑO *et al.*, 2008).

II.8.2. Moinhos de meio agitado de bolas

Originalmente, os moinhos de bolas tubulares e rotativos eram usados nas operações de moagem a úmido de finos e ultrafinos. Mas, uma vez que a potência consumida e a energia transferida pelo moinho são limitadas pela frequência de revoluções, que faz com que os corpos moedores sejam centrifugados na parede da câmara de moagem caso valores altos sejam alcançados, o produto da quebra é relativamente pequeno. Então para a produção de pós finos e ultrafinos utilizando este tipo de moinho são necessários longos tempos de residência. A fim de incrementar a eficiência da moagem fina, em 1928 Szegvari propôs um moinho com uma câmara de moagem estacionária vertical na qual as cargas de moagem fossem movimentadas pelo agitador girando lentamente (KWADE *et al.*, 1997). O uso deste tipo de moinho cresceu desde então, sendo amplamente empregados na indústria mineral na moagem fina, sendo geralmente operados em circuito fechado com auxílio de classificadores dinâmicos.

A Figura II-17 compara produtos de um moinho agitado e de um moinho tubular rotativo. Observa-se que para gerar um produto com tamanho de partícula entre 1 a 10 μm , o moinho agitado gasta a metade da energia que o moinho do tipo tambor consumiria para atingir a mesma granulometria (LICHTER e DAVEY, 2006).

Assim, moinhos agitados são mais eficientes para moagens finas e ultrafinas que moinhos de bolas convencionais. Portanto a introdução destes moinhos agitados pode tornar econômica uma operação de moagem fina (JANKOVIC *et al.*, 2003).

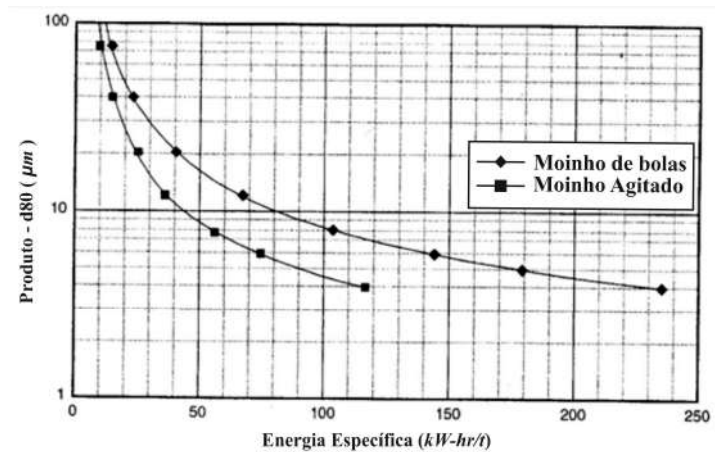


Figura II-17. Comparação do desempenho de moinho de bolas tubular rotativo e de moinho de meio agitado, operados a circuito fechado (LICHTER e DAVEY, 2006)

A demanda do uso dos moinhos de meio agitado em moagens fina e de remoagem vem crescendo nas indústrias química, cerâmica, mineral, pigmentos de tintas, micro-organismos e outros materiais, sendo principalmente operados a úmido (KWADE *et al.*, 1997). Os moinhos agitados podem ser utilizados em operações contínuas e descontínuas (LICHTER e DAVEY, 2006).

Embora os diferentes moinhos agitados tenham aparência similar, seus regimes de operação e seus desempenhos podem ser diferentes. Portanto, eles podem ser divididos em duas classes (LICHTER e DAVEY, 2006).

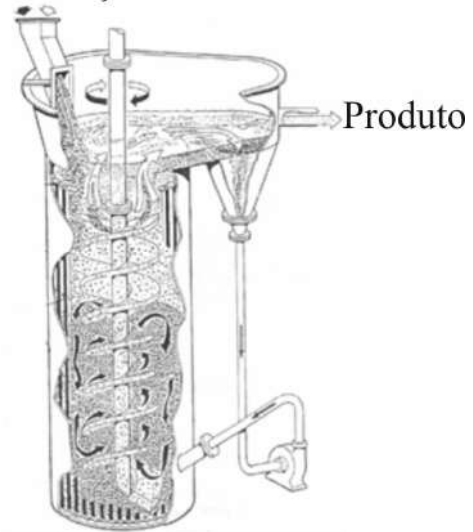
A primeira classe é formada pelos moinhos Vertimill® (Figura II-18), e moinho de pinos convencional. Segundo JANKOVIC (2001) eles podem também ser denominados de moinhos agitados verticais de baixa velocidade (*low speed vertical stirred mills* - LSV) pois, apesar da baixa velocidade de agitação, são eficientes na moagem de finos e ultrafinos. Além disso, nesses moinhos atuam forças centrífugas que, somadas às forças gravitacionais, criam tensões impostas nas partículas pelos corpos moedores.

A segunda classe é formada pelos moinhos *stirred media detritor* (SMD), e o Netzsch – IsaMill (Figura II-19), que utilizam corpos moedores muito pequenos e elevada velocidade de agitação, a qual é suficientemente alta para fluidizar o meio. Para JANKOVIC (2003), eles são chamados de moinhos agitados horizontais de alta velocidade (*high speed horizontal stirred mills* - HSH), com exceção do *stirred media detritor* (SMD) que é orientado verticalmente.



(a)

Alimentação

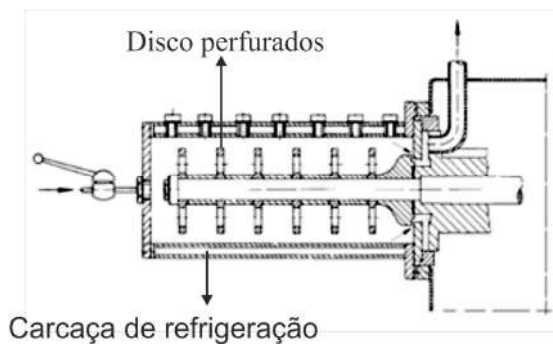


(b)

Figura II-18. Moinho agitado industrial “Vertimill®” (a) e o movimento da polpa e as cargas de moagem no interior da carcaça do moinho agitado Vertimill® (b)



(a)



(b)

Figura II-19. Moinho agitado industrial “Isa Mill” (a) e a carcaça de moagem de um moinho agitado de menor porte “escala piloto” (KWADE *et al.*, 1997) (b)

De acordo com a classificação estes moinhos de meio agitado são eficientes na produção de pós finos e ultrafinos, mas nem todos são adequados para a moagem nanométrica. Os moinhos mais indicados para gerar os pós nanométricos são os moinhos de meio agitado de segunda classe, conforme já apresentado, que são responsáveis pela quebra ainda mais intensa de partículas se comparados com a primeira classe de moinhos.

Portanto, nos últimos anos, a produção de materias em escalas ultrafina e nanométrica de diferentes materiais em moinhos de meio agitado de elevada velocidade de moagens foram relatados amplamente na literatura (MENDE *et al.*, 2003; STENGER *et al.*, 2005a;

WANG e FORSSBERG, 2006; KWADE e SCHWEDES, 2007; SAKTHIVEL *et al.*, 2008; SHRIVASTAVA *et al.*, 2011; CELEP *et al.*, 2011; KNIKE *et al.*, 2009; ZHANG e HU, 2014 e OHENOJA *et al.*, 2014).

Assim, o moinho de médio agitado tipo atritor se caracteriza por ter a área de maior agitação do meio localizada a aproximadamente $2/3$ do raio da haste central, como pode ser visto na Figura II-20a. Nestas moagens tem-se a ação de cisalhamento e impacto, ambos resultando em uma redução do tamanho, bem como a dispersão homogênea das partículas com um baixo desgaste das paredes do vaso. Esses impactos e forças de cisalhamento são ilustrados na Figura II-20b, e devem estar presentes para a ação de moagem mais eficiente (BECKER, 1987).

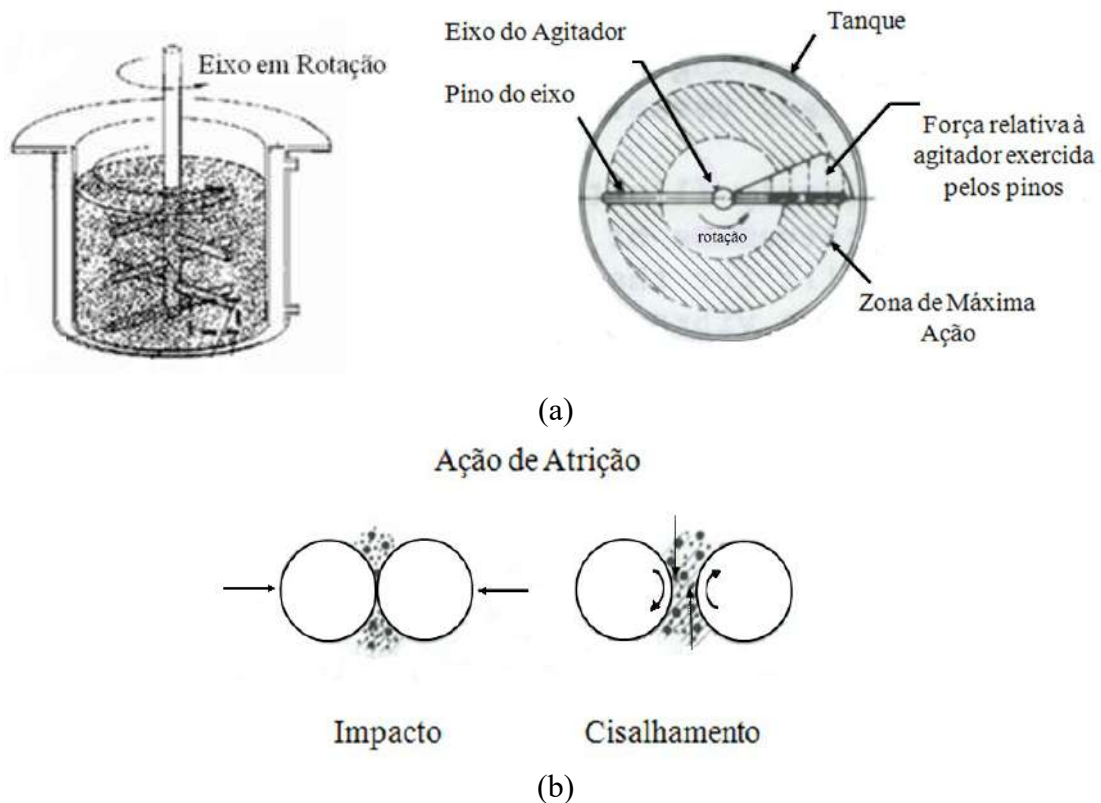


Figura II-20. Moinho agitado atritor Szegvari e o mecanismo de funcionamento (a) e as forças exercidas pelos corpos moedores no moinho (b) (adaptado do BECKER, 1987)

II.9. Contribuições da alta cinética de moagem

II.9.1. Fenômeno de transição elasto-plástico

Este fenômeno de transição elástico-plástico se apresenta como uma dificuldade na produção de partículas muito finas. Quando o tamanho da partícula se reduz abaixo de certo limite, a probabilidade de se encontrar defeitos se torna muito pequena, fazendo com que as tensões internas sejam próximas ao limite de plasticidade do material quando submetido a esforços intensos. Isso resultará numa intensa deformação plástica, reduzindo a probabilidade de ruptura, podendo levar materiais frágeis a terem uma tendência de deformação elástica para plástica em tamanhos muito finos (SIKONG *et al.*, 1990; SCHONERT *et al.*, 1991; WELLENKAMP *et al.*, 1996; TAVARES, 2005 e POURGHAHRAMANI *et al.*, 2008).

Segundo SCHONERT *et al.* (1991), inicialmente este fenômeno dos materiais frágeis foi denominado de micro-plástico por Smekal, que reportou sua experiência quando riscou vidro, quartzo e outros materiais com uma agulha fina. Essa microplasticidade é uma característica comum dos materiais que apresentam a transição elástico-plástica, dentro de certo intervalo de tamanho, dependendo do material. Para SIKONG *et al.* (1990), o fenômeno da transição elástico-plástico deveria ser classificado em duas etapas: como comportamento elástico-parcialmente plástico e como parcialmente plástico-totalmente plástico. De qualquer maneira, os processos de moagem até granulometrias abaixo do limite da transição elástico-plástico não são, até hoje, adequadamente compreendidos (WELLENKAMP *et al.*, 1996).

A Tabela II-1 apresenta uma síntese dos valores de tamanho crítico das partículas para alguns materiais, demonstrando o comportamento de transição elástico-plástico. Observa-se que materiais de elevada dureza apresentam tamanhos críticos em faixas de tamanhos menores, assim como o quartzo e feldspato. Os resultados apresentados pelos dois autores exibem certa concordância.

Tabela II-1. Faixa de tamanhos críticos em que ocorre o comportamento de transição elástico-plástica para diversos materiais (FLORES, 2009)

Minerais	Tamanhos das partículas (μm)		
	SIKONG <i>et al.</i> (1990)		SCHONERT <i>et al.</i> (1991)
	elástica/parcialmente plástica	parcialmente plástica/totalmente plástica	elástica/plástica
Quartzo	10 - 20	1 - 2	4 - 7
Feldspato	10 - 20	2 - 3	-
Calcário	20 - 30	2 - 3	5 - 10
Mármore	20 - 30	2 - 3	10 - 15
Gesso	30 - 40	4 - 5	-
Carvão	10 - 30	3 - 5	20 - 30
Clínquer	-	-	8 - 12

II.9.2. Ativação mecânica

Devido à intensa ação mecânica dos corpos moedores que atuam sobre a superfície das partículas durante a moagem, é frequentemente observada em tempos longos de moagem, a ativação mecânica. Esta ativação mecânica se caracteriza pelo aumento da energia livre nas superfícies da partícula, podendo levar o material a reagir com o meio no qual ele se encontra. Como resultado, é possível aparecer o efeito mecanoquímico que pode provocar várias mudanças nas propriedades físicas ou químicas de diferentes materiais, que incluem, por exemplo: transformações de fase e/ou perda de cristalinidade (amorfização), aumento da reatividade química, melhora das propriedades catalíticas dos óxidos, aumento da solubilidade e a sínteses de novos materiais (GONZALEZ *et al.*, 2000; STENGER *et al.*, 2004; STENGER *et al.*, 2005b; POURGHAMRAMANI e FORSSBERG, 2006; DING *et al.*, 2007; PALANIANDY *et al.*, 2007 e POURGHAMRAMANI *et al.*, 2008).

Portanto, o moinho pode ser considerado como um reator que modifica a estrutura superficial das partículas e não apenas um método de redução de tamanho da partícula (BENEZET *et al.*, 1999). Os moinhos normalmente capazes de provocar a ativação mecânica são: o moinho planetário, o moinho oscilatório, o moinho vibratório, o moinho de jato de ar (PALANIANDY *et al.*, 2007) e o moinho de meio agitado (MUCSI *et al.*,

2013), sendo estes caracterizados pela alta intensidade de moagem (PALANIANDY *et al.*, 2007).

Para IKEYA e SENNA (1987) e KOSTIC *et al.* (1997) a ativação mecânica depende do tipo de material e das condições de operação. No entanto, para STENGER *et al.* (2004) a água ressalta na influência das reações mecanoquímicas durante a moagem a úmido, embora MUCSI *et al.* (2013) tenha reportado que a moagem ultrafina a seco, utilizando um moinho de meio agitado, também pode ser responsável pela ativação mecânica do cimento.

II.10. Efeitos dos parâmetros de operação na moagem

O desempenho do moinho é afetado por muitas variáveis, como a configuração do moinho, as propriedades dos corpos moedores e as condições operacionais. Moll e Hornle (1972), citado por KWADE *et al.* (2007), identificaram 44 parâmetros que influenciam a moagem a úmido. Embora nem todos tenham a mesma importância, estes vários parâmetros mostram a complexidade do problema. Portanto, para responder como estes parâmetros influenciam nos processos de moagem e dispersão, muitos trabalhos foram desenvolvidos na última década a fim de otimizar as moagens e reduzir a energia utilizada para as mesmas.

Investigações sobre os parâmetros operacionais ótimos (a geometria do moinho agitado, modo de operação do moinho – se contínuo ou descontínuo –, o diâmetro e tipo dos corpos moedores, a distribuição de tamanhos das partículas alimentadas, a velocidade do agitador, o grau de preenchimento, o tempo de moagem, e variáveis associadas à estabilização da suspensão, tais como concentração dos sólidos na polpa e os reagentes dispersantes) para a moagem até pós finos, ultrafinos e nanométricos em moinhos de meio agitado de materiais diferentes foram realizadas por diversos autores, incluindo MANKOSA *et al.* (1986); ZHENG *et al.* (1996); BERNHARDT *et al.* (1999); KWADE *et al.* (1997, 2004, 2007); FADHEL *et al.* (1999); JANKOVIC *et al.* (2003); STENGER *et al.* (2005a); CHOI *et al.* (2009); KNIEKE *et al.* (2010); JAYASUNDARA *et al.* (2012); SHRIVASTAVA *et al.* (2011); TORAMAN *et al.* (2011); PATEL *et al.* (2012); MUCSI *et al.* (2013); OHENOJA *et al.* (2014) e ALTUN *et al.* (2013). Há uma concordância geral entre os pesquisadores que o tamanho e tipo das cargas moedoras, a concentração de sólidos na suspensão e a velocidade do agitador tem-se mostrado como parâmetros

operacionais importantes que afetam a distribuição de tamanhos das partículas no produto. Adicionalmente JANKOVIC *et al.* (2003) destacam que o tipo do moinho também influencia os resultados da moagem.

Os resultados de KWADE *et al.* (1996) indicam que a velocidade do eixo com discos, assim como a densidade e o tamanho dos corpos moedores afetam a energia específica necessária na obtenção do produto contendo partículas muito finas. A influência destes três parâmetros de operação na moagem pode ser descrita pela energia de colisão dos corpos moedores. Portanto, conclui-se que a energia específica consumida e a energia de colisão dos corpos moedores são as principais variáveis que influenciam a moagem em moinhos de meio agitado.

Estes trabalhos mostram que cada uma das variáveis estudadas exerce influência na eficiência da moagem, seja de forma significativa ou não, pelas diferentes metodologias avaliadas. Para resolver este problema, têm sido utilizadas outras técnicas, como por exemplo, o modelo físico de moagem desenvolvido por KWADE *et al.* (1996), a metodologia de superfície de resposta RSM em conjunto com a programação quadrática (QP) (CELEP *et al.*, 2011), a modelagem estatística (SHRIVASTAVA *et al.*, 2010), e a combinação de experimentos físicos e simulações numéricas, essas últimas baseadas na dinâmica de fluidos computacional (CFD) e no método dos elementos discretos (DEM) (JAYASUNDARA *et al.*, 2012). Deve-se novamente enfatizar que, na prática, muitos parâmetros da moagem são interdependentes e, assim, suas influências não podem ser analisadas de forma isolada.

II.11. Dispersão de pó e comportamento reológico da polpa

Durante a moagem ultrafina a úmido, à medida que se reduz o tamanho de partícula, a energia superficial aumenta e as partículas tendem a reagir com o meio dispersante e entre si, ocorrendo uma diminuição da energia total do sistema. Assim, por exemplo, uma partícula esférica de tamanho de 1 mm quando se reduz até 100 nm gera um trilhão (10^{12}) de fragmentos (KWADE e SCHWEDES, 2007). Portanto, isso resultará numa modificação das propriedades da polpa, em particular no comportamento reológico e no pH (HOUIVET *et al.*, 2003). As alterações ocorridas na reologia da polpa estão relacionadas aos efeitos de aglomeração e agregação, advindos das interações da grande quantidade das partículas, pelas forças de Van Der Waals e pelas forças eletrostáticas.

Como também descrito no item II.8.1 essa interação entre as partículas acarreta em uma diminuição da taxa de redução de tamanhos na moagem, podendo ser observadas três situações que afetam a moagem (HOUIVET *et al.*, 2003):

- Quando há presença de aglomerados, parte da energia da moagem é direcionada para a quebra dos aglomerados;
- Quando a suspensão é viscosa, parte da energia da moagem é destinada para a movimentação e deformação do fluido;
- Quando a suspensão é fluida, contendo partículas bem dispersas, a energia máxima de moagem é direcionada para a quebra das partículas.

Para evitar o crescimento descontrolado do tamanho das partículas e reduzir a viscosidade se utilizam dois mecanismos básicos de estabilização: repulsão por cargas elétricas e adição de um material estabilizante (HE *et al.*, 2004).

No primeiro caso as partículas se repelem por apresentarem a mesma carga na superfície eletricamente carregada, o que indica que a suspensão é mais estável (Figura II-21a). O segundo caso caracteriza-se por apresentar o efeito estérico (Figura II-21b), no qual o impedimento à aproximação das partículas ocorre em decorrência das longas cadeias dos aditivos poliméricos adsorvidos (COUTO, 2006).

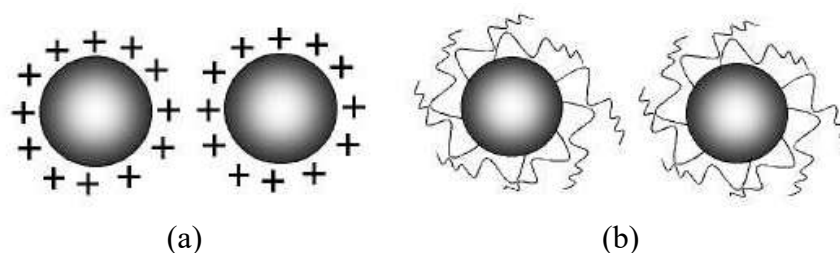


Figura II-21. Mecanismo de estabilização de partículas de suspensões coloidais: estabilização de partículas por carga (a) e estabilização por efeito estérico (b) (COUTO, 2006)

Para alcançar a estabilização da suspensão, utilizam-se os chamados auxiliares de moagem (“*grinding aids*”). Estes aditivos são utilizados na moagem (seco/úmido) fina e ultrafina (TAVARES, 2005; KLIMPEL, 1999; HE *et al.*, 2004; HASEGAWA *et al.*, 2001; CHOI *et al.*, 2009) com os propósitos de (TAVARES, 2005):

- a) Garantir a dispersão das partículas e evitar a sua re-aglomeração (efeito eletrostático) após quebra; favorecendo a redução das forças de adesão entre as partículas;
- b) Durante o processo de redução de tamanho o objetivo é permitir a redução de forças viscosas da suspensão;
- c) Facilitar a fratura das partículas, diminuindo a sua energia superficial (denominado efeito Reh binder), facilitando a moagem.

São vários os agentes dispersantes utilizados para manter a estabilidade do sistema. TOTOU *et al.* (2011) menciona alguns dispersantes químicos que promovem a repulsão eletrostática tais como, solução de hidróxido de sódio, hexametáfosfato de sódio, silicato de sódio e metassilicato de sódio. Já para a estabilidade estérica da polpa, o autor menciona a utilização de carboximetil celulose e poliacrilato de sódio. GARCIA *et al.* (2004) também observaram a influência de aditivos na moagem ultrafina a úmido de partículas de calcário (CaCO_3). Os autores observaram forte tendência de aglomeração das partículas moídas, sem os aditivos, devido às interações atrativas de Van der Waals.

A Figura II-22 ilustra a relação do tamanho da partícula com o tempo de moagem e a influência dos diferentes pHs durante a moagem a úmido da sílica realizado em um moinho atritor. Observa-se que o tamanho mínimo das partículas de sílica foi alcançado com o pH 12, provocando um elevado aumento das forças eletrostáticas entre as partículas, promovendo a boa estabilidade da suspensão e melhoras no desenvolvimento da moagem da sílica (SAKTHIVEL *et al.*, 2008).

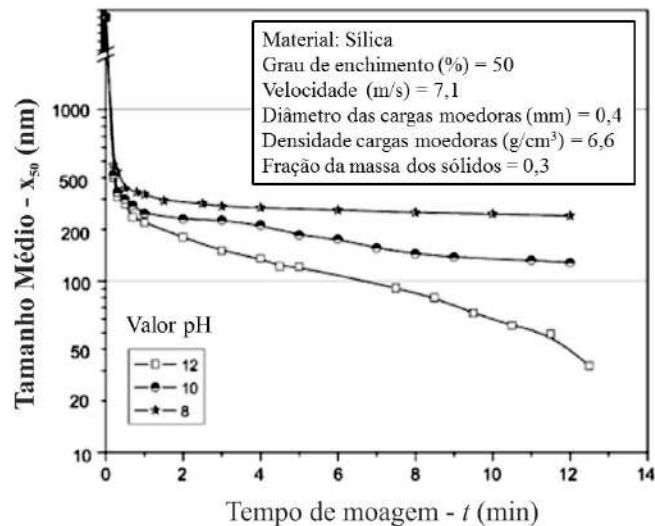


Figura II-22. Efeito do pH sobre o tamanho das partículas de sílica com o tempo de moagem (SAKTHIVEL *et al.*, 2008)

CHOI *et al.* (2009), após uma série de experimentos de moagem a úmido de pós inorgânicos, observaram um aumento da redução do tamanho de partícula baseado na distribuição granulométrica das partículas cominuídas com aditivos em relação àquelas que foram moídas sem aditivos, além de uma diminuição do diâmetro médio e da energia consumida. Eles alegam que a penetração dos aditivos e da água nas trincas de Griffith das partículas, favoreceria a propagação das trincas, facilitando a quebra da mesma pelo efeito Rehbinder. Outros pesquisadores, BERNHARDT *et al.* (1999); ZHANG e HU (2014) e GOKCEN *et al.* (2015), também observaram a necessidade da utilização dos aditivos dispersantes ou auxiliares de moagem.

No caso da nanomoagem as interações partícula-partícula são determinantes para a obtenção dos produtos na escala nanométrica. Portanto, é necessária a diminuição desse efeito por meio de auxiliares de moagem, de tal forma que a nanomoagem seja alcançada (MENDE *et al.*, 2003).

III. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados para a confecção das pastas, bem como os métodos e equipamentos utilizados para sua caracterização e a metodologia de produção dos pós por moagem. São também descritos os métodos de dosagem, preparo e cura das pastas e, além disso, os procedimentos de ensaios adotados para sua caracterização no estado fresco e no estado endurecido. A Figura III-1 apresenta um esquema das etapas no processo de produção das adições minerais, assim como a utilização das adições minerais em pastas de cimentação.

Os resultados da resistência à compressão, deformação do pico, módulo de elasticidade e ataque ácido das diversas pastas foram avaliados por Análise de Variância Estatística (ANOVA), sendo empregado para tal o software *Minitab 17*[®], com um nível de significância de 5%. Em seguida, foi utilizado o Método de Tukey a fim de comparar os efeitos mais significativos nos resultados (MONTGOMERY, 1997).

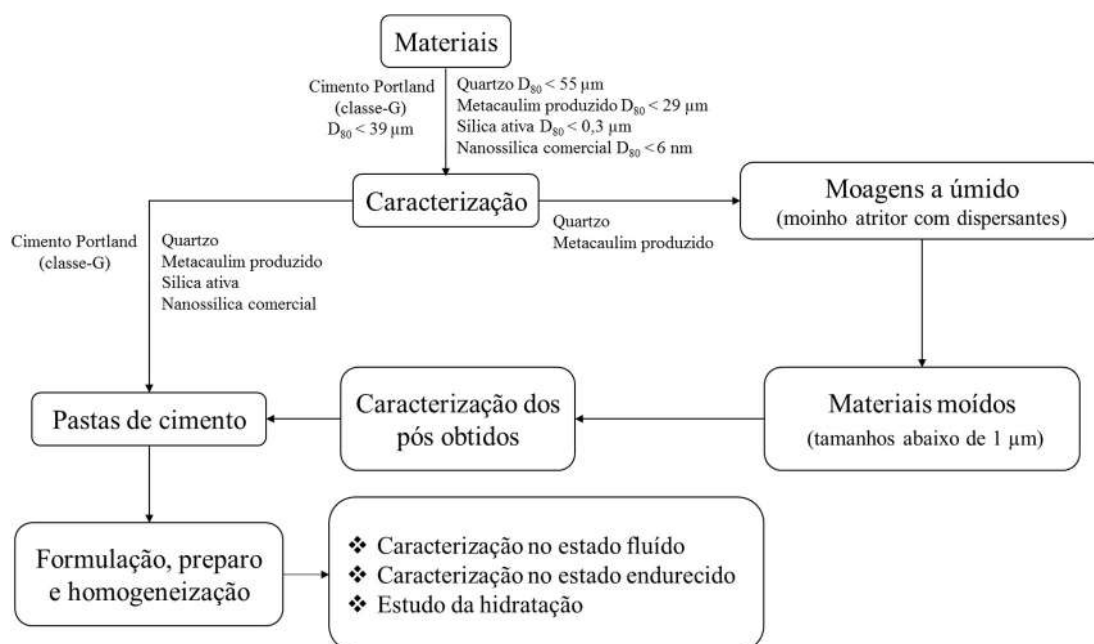


Figura III-1. Diagrama esquemático dos materiais e ensaios realizados no presente trabalho

Na confecção das pastas foi utilizado o cimento Portland CPP classe G (CP) e adições minerais de diferentes granulometrias (micrométricas, ultrafinas e nanométricas). As adições minerais micrométricas foram quartzo (QZ1) e metacaulim produzido no

laboratório (MK1). As adições minerais ultrafinas foram a sílica ativa, abreviada como SA, e os pós produzidos em laboratório a partir dos estudos da moagem de pós-micrométricos do quartzo e de metacaulim produzido, descritos detalhadamente no item III.2. A adição nanométrica comercial empregada foi a nanossílica Cembinder W50 denominada (NS), produzida por uma rota química de síntese. A opção pelos materiais citados se deu pelas características físico-químicas dos mesmos.

A procedência dos diversos materiais empregados neste estudo é descrita a seguir:

- Quartzo - proveniente da Mineração Jundu (Descalvado – SP), o qual é denominado comercialmente “sílica 325#”. Este material foi utilizado conforme fornecido pelo fabricante;
- Caulim – proveniente da Mineração Monte Pascoal Ltda (BA). Este material foi utilizado para produção do metacaulim;
- Sílica ativa comercial Silmix – produzida pela Camargo Corrêa Cimentos (Laranjeiras – SE). Este material foi peneirado abaixo de 75µm, pela presença de aglomerados;
- Nanossílica comercial Cembinder W50 - suspensão coloidal de sílica da Akzonobel (Eka Chemical do Brasil – SP);
- Cimento Portland CPP classe G - produzido pela Fábrica de Cimento Holcim (Cantagalo – RJ), utilizado para cimentação de revestimentos de poços petrolíferos na região Sudeste do Brasil;
- Aditivo químico hexametáfosfato de sódio - aditivo dispersante utilizado na moagem, adquirido da Proquímios, em pó, e abreviado neste trabalho como HMPNa;
- Aditivo químico Glenium 51 – um superplastificante de terceira geração a base de éter carboxílico modificado, adquirido da Basf S.A.;
- Água deionizada.

III.1. Métodos de ensaios das adições minerais

III.1.1. Massa específica

Para a determinação da massa específica adotou-se o método de picnometria a hélio, utilizando o picnômetro a gás AccuPyc 1330 da Micrometrics, instalado no Laboratório de Estruturas (LabEst) da COPPE/UFRJ, necessitando que as amostras fossem previamente secas a 110°C durante 2 horas para eliminar a umidade.

III.1.2. Análise química

A composição química semiquantitativa (*standardless*) foi obtida por espectrometria de fluorescência de raios X, no equipamento WDS (Panalytical Axios Max) instalado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). As amostras foram preparadas previamente, sendo fundidas em máquina Vulcan a uma temperatura de 1250°C, aproximadamente, utilizando como fundente uma mistura de boratos de Maxxiflux (66,25 % $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - 33,25% LiBO_2 - 0,5% LiI) a uma diluição de 1:5. O ensaio de perda ao fogo (PF) foi realizado no forno LECO TGA 701, cujo aquecimento ocorreu em dois estágios: a 107°C e, em seguida, a 1000°C, com fluxo de ar até atingir massa constante. Os resultados das análises química e de perda ao fogo foram expressos em porcentagem, calculados como óxidos e normalizados a 100%. O teor de carbono foi determinado no analisador elementar de carbono e enxofre LECO SC 632 (U.S.A), sendo que o resultado obtido é a média de três análises realizadas.

III.1.3. Análise granulométrica

No desenvolvimento desta pesquisa, o conhecimento da distribuição de tamanhos de partículas foi de grande importância tanto para o controle e otimização das etapas de cominuição dos materiais para a produção de pós ultrafinos, micrométricos e nanométricos, quanto para os estudos de moagem visando avaliar a influência dos parâmetros de operação e a caracterização dos materiais in natura.

As distribuições de tamanho de partículas foram determinadas via analisador de partículas a laser (MasterSizer[®] 2000 – Malvern Instruments) em líquido, o qual mede partículas de tamanhos entre 0,02 μm a 2000 μm . O mesmo mostrou limitações nas medições de tamanhos de partículas menores que 0,02 μm , sendo apenas útil para uma avaliação semiquantitativa do progresso da moagem nessa escala. As medidas de distribuições

granulométricas foram realizadas no LabEst. Para o cimento classe G, o líquido dispersante utilizado foi o álcool etílico P.A., sendo que a mistura dispersante mais cimento foi agitada mecanicamente por 15 minutos, com subsequente aplicação de ultrassom por 90 segundos. Para as adições minerais micrométricas (quartzo e metacaulim) utilizou-se uma solução de hexametáfosfato de sódio de 0,5 %. Ambas misturas foram agitadas por 20 minutos com aplicação de ultrassom por 90 segundos.

Para as outras adições minerais (sílica ativa e nanossílica) foi empregado o analisador de partículas Zetasizer Nano, do Laboratório de Análises Químicas e Processamento Cerâmico da COPPE/UFRJ. Esse analisador se caracteriza por apresentar uma melhor capacidade de medida de tamanhos de partículas na faixa de 0,6 nm até 6,0 μm , usando a técnica de espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering* DLS). Para a análise granulométrica da sílica ativa utilizou-se uma solução dispersante de poliacrilato de sódio de 0,5%, em cuja dispersão foi aplicada ultrassom por 4 minutos com um ciclo de 2s ligado/2s desligado, a fim de evitar superaquecimento do material. A amplitude utilizada foi de 20%. No caso da nanossílica não foi necessário o uso de solução dispersante.

III.1.4. Análise mineralógica

As análises por difração de raios X, pelo método do pó, foram executadas em um equipamento Bruker-AXS D4 Endeavor, usando radiação $\text{Co K}\alpha$ (40Kv/40mA), com variação do ângulo de Bragg (2θ) entre 5° a 105° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 184 segundos por passo com detector linear sensível à posição do tipo *silicon drift* LynxEye. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF04+ (ICDD, 2012) em software Bruker-AXS Diffrac^{Plus}. O tempo total de aquisição de cada espectro, para esta etapa do trabalho, foi de aproximadamente 90 minutos.

As alíquotas para análise quantitativa por DRX foram moídas em gral de ágata, montada no suporte do tipo *backload* (para redução de orientação preferencial) e analisadas no difratômetro de raios X.

Para a quantificação do material amorfo (quartzo moído e metacaulim moído) foi utilizada fluorita (CaF_2) como padrão interno. A quantidade de fluorita nas amostras foi de aproximadamente 17% (adição em massa). Os espectros foram refinados usando método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld), com software

Bruker-AXS Topas, v. 4.2. As informações de estruturas cristalinas das fases refinadas são oriundas do banco de estruturas cristalinas da Bruker-AXS, ou obtidas junto ao banco de dados ICSD (*International Crystal Structure Database*) (HÖLZER *et al.*, 1997). Esses ensaios foram realizados no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM.

III.1.5. Área de superfície específica

Os valores de área de superfície específica foram obtidos pelo método de B.E.T. (BRUNAUER *et al.*, 1938), determinados em um equipamento Gemini 2375V.5,0 no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Previamente às análises, as amostras foram tratadas no equipamento com pré-aquecimento (cujo tempo foi de 8 horas e com temperatura de 100°C), com a finalidade de eliminar a água livre.

A medida da área de superfície específica para o cimento Portland classe-G foi determinada de acordo o método de permeabilidade ao ar (Método Blaine). O ensaio foi realizado em um equipamento Blaine Automático BSA 1 (Acmel) no Laboratório de Cimentação do CENPES/PETROBRAS.

III.1.6. Análises termogravimétrica e térmica diferencial

As análises termogravimétricas e a análise térmica diferencial foram realizadas no LabEst usando o equipamento de análise simultânea DSC-TGA, modelo SDT Q-600, da TA Instruments. As condições experimentais empregadas na análise térmica foram: análise em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) com vazão de 100 ml/min; taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura de queima entre 23°C e 1000°C com uma isoterma de 35°C, por 1 hora. Para as análises foram utilizadas em torno de 10 mg de amostra e colocadas em um cadinho de platina.

III.2. Metodologias de produção dos pós por moagem

Amostras foram submetidas à cominuição a úmido no moinho atritor, Modelo 1-S Batch Atritor VFD da Union Process, instalado no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) do PEMM/COPPE/UFRJ. Esse equipamento consiste de um tanque fixo de capacidade de 3,7 l posicionado verticalmente, o qual, possui uma jaqueta de resfriamento e um agitador (haste com pinos) regulável. Para as moagens foi necessário acoplar um vaso

menor de aproximadamente 750 cm³ de capacidade (Figura III-2), cargas moedoras e água deionizada como meio de moagem. A velocidade de rotação máxima do equipamento é de 520 rpm. A configuração da haste com pinos (agitador) do moinho atritor resulta em uma movimentação constante da polpa no vaso como explicado no item II.8.2.

As moagens a úmido, em moinho atritor, foram realizadas para atingir granulometrias na escala ultrafina e nanométrica, bem como estudar a sensibilidade da moagem na quebra de partículas, as quais são aplicadas nos diversos estudos em pastas de cimentação. Baseando-se na literatura, foram realizadas moagens iniciais modificando o tipo e concentração de reagentes dispersantes nas polpas, bem como os parâmetros de operação. Estas moagens foram preparadas usando o jarro de nitreto de silício, com volume de 600 ml, utilizando uma haste de mesmo material, que corresponde a uma cerâmica de alta resistência ao desgaste. Esses foram usados com a finalidade de evitar a contaminação provocada pelas peças de aço.

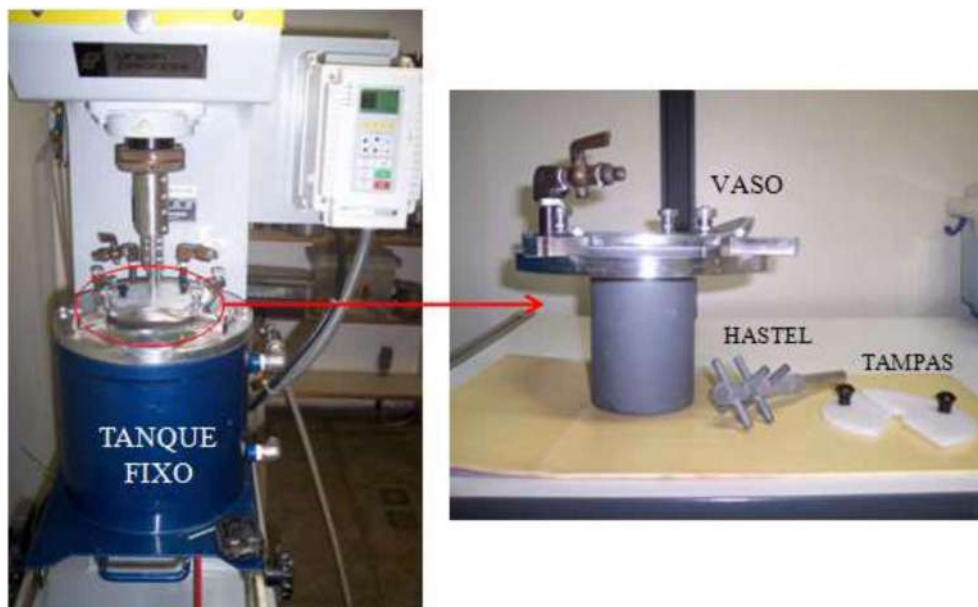


Figura III-2. Acoplamento do vaso de menor capacidade no moinho atritor Modelo 1-S Batch Atritor VFD

Moagem do quartzo

Pelo fato do quartzo apresentar distribuição granulométrica próxima à aquela do cimento não foi necessária realização de pré-moagens. As moagens do quartzo foram realizadas

alterando o meio dispersante, o qual foi alterado com adição do hexametáfosfato de sódio (HMPNa) nas concentrações de 11,6 e 46,4 kg/t.

Diferentes tipos e tamanhos de cargas moedoras também foram utilizados, sendo eles: Zirconox[®] (ZrO₂ e CeO₂ / 0,5-1,0 mm) e nitreto de silício (Si₃N₄ / 5 mm). As frequências de rotação adotadas foram de 287, 300 e 516,6 rpm, os graus de enchimento (J) foram de 50 e 60%, as porcentagens de sólidos variaram de 30 a 41% (em massa), e diferentes tempos de moagens foram empregados. A Figura III-3 resume as condições operacionais ensaiadas para o estudo da moagem a úmido para o quartzo.

Depois de realizadas as moagens, as distribuições granulométricas das amostras moídas foram medidas por meio de granulômetro a laser Malvern Mastersizer em meio úmido, instalado no LabEst. Para a determinação da distribuição granulométrica das partículas contidas nas polpas, foi necessário que as amostras fossem dispersas em uma solução de hexametáfosfato de sódio, sendo agitadas durante 15 minutos, e aplicado ultrassom por 90 segundos nas amostras. O tempo de 15 minutos foi escolhido por ter sido considerado suficientemente longo para a dispersão das amostras, após vários testes envolvendo diferentes tempos de dispersão destes materiais moídos.

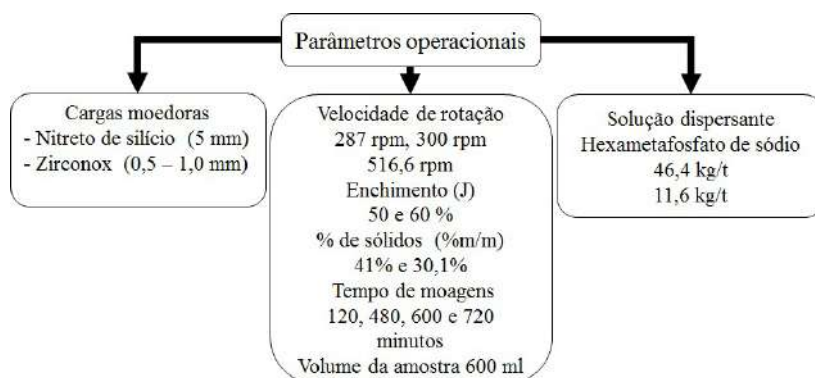


Figura III-3. Fluxograma dos parâmetros empregados na moagem do quartzo

Também foram realizadas medidas no Zetasizer do Laboratório de Análises Químicas e Processamento Cerâmico do PEMM. Nessas análises foi empregada solução dispersante de hexametáfosfato de sódio 0,5% em cuja solução, foi aplicada ultrassom por 4 minutos com um ciclo de 2s ligado/2s desligado para evitar superaquecimento do material. A amplitude utilizada foi de 20%.

Moagem do metacaulim

A obtenção do metacaulim a partir do caulim foi realizada usando o procedimento descrito por FLORES (2010). As condições operacionais utilizadas nestas moagens a úmido foram: reagente dispersante de HMPNa na concentração de 11,2 kg/t, cargas moedoras de Zirconox[®] de 0,5-1,0 mm, velocidade de rotação de 516,6 rpm, grau de enchimento de 50%, % de sólidos de 30,9% (m/m) e tempo de moagem de 480 e 600 minutos (Figura III-4).

Depois de realizadas as moagens, as distribuições granulométricas da amostra moída, foi realizado medidas no Zetasizer do Laboratório do Análises Químicas e Processamento Cerâmico. Nessas análises foi empregada solução dispersante de hexametáfosfato de sódio 0,5%, em cuja solução foi aplicado ultrassom por 4 minutos com um ciclo de 2s ligado/2s desligado para evitar superaquecimento do material. A amplitude utilizada foi de 20%.

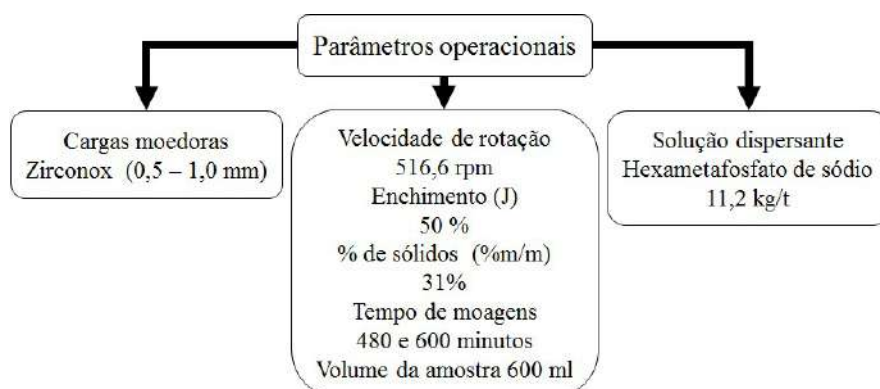


Figura III-4. Fluxograma dos parâmetros empregados na moagem do metacaulim

III.3. Metodologias de caracterização das pastas

III.3.1. Formulação das pastas

Na dosagem para a confecção das pastas de cimento a relação utilizada entre as massas de água e sólidos escolhida foi de 0,4. Em todas as pastas, a quantidade de cimento Portland que foi substituída pelas adições minerais (QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS) correspondeu a 2,5% (em massa). O teor de substituição do cimento pelas adições minerais foi escolhido com base nos estudos apresentados por diversos autores (conforme apresentado no item II-6) que propõem que o teor, em média, de nanopartículas de sílica

seja de 1 a 5% em massa. Portanto optou-se por utilizar um teor médio, ou seja de 2,5%. Esse teor de substituição é sabidamente baixo para adições minerais com granulometrias mais grossa que as nanopartículas de sílica. Ainda assim, o valor foi mantido constante a fim de permitir a comparação rigorosa entre os materiais.

Para o estudo do efeito da substituição de cimento Portland classe G (CP) pelas adições minerais (micrométricos, ultrafinos e nanométricos) foram dosadas sete pastas. A primeira pasta, chamada pasta de referência (P-REF), apresentou cimento, água e superplastificante (Glenium 51 de terceira geração, a base de éter carboxílico modificado e com teor de sólidos igual a 31,6%). A segunda pasta, denominada P-QZ1, correspondeu a uma pasta contendo adição mineral micrométrico quartzo, cimento, água e superplastificante. A terceira pasta, nomeada como P-MK1, foi constituída da adição mineral micrométrica metacaulim produzido, cimento, água e superplastificante. A quarta pasta, identificada como P-SA, foi composta pela adição mineral sílica ativa, cimento, água deionizada e superplastificante. A quinta pasta, designada como P-NS, foi preparada contendo a adição mineral nanossílica comercial (Cembinder W50, com teor de sólidos igual a 15,0%), cimento, água deionizada e superplastificante. As últimas duas pastas identificadas como P-MK2 e P-QZ2 foram constituídas pelas adições ultrafinas metacaulim e quartzo, respectivamente (que sofreram redução de tamanho de partícula por moagem a úmido), cimento classe G, água deionizada e superplastificante. O teor de sólidos das adições minerais produzidos (QZ2 e MK2) utilizados nas pastas foi igual a 21,9 e 21,1%, respectivamente.

Na confecção da pasta de referência, a quantidade do superplastificante foi estimada com o auxílio de ensaios de estabilidade, reologia e água livre, sendo também medido o índice de consistência pelo ensaio de miniabatimento desenvolvido por KANTRO, (1980), com o uso do minicone, com dimensões de 19 mm diâmetro menor, 38,1 mm diâmetro maior e 57,2 mm de altura, obtendo como resultado um comprimento de 110 mm (média de três ensaios). O índice de consistência de 110 ± 10 mm referente à pasta com nanossílica foi estabelecido como o parâmetro de controle para a preparação das outras pastas (P-REF, P-QZ1, P-MK1, P-QZ2, P-MK2 e P-SA). As proporções dos constituintes das pastas são apresentadas na Tabela III-1.

Tabela III-1. Formulação das pastas P-REF, P-QZ1, P-MK1, P-QZ2, P-MK2, P-SA e P-NS em % em massa para um volume de 600 ml

Pastas	Composição dos sólidos (g)		Água (g)	Aditivo químico superplastificante (%*)	a/s*	a/c**	Índice de Consistência (110±10mm)
	CP (97,5%)	AM (2,5%)					
P-REF	845,80	0	338,32	0,021	0,40	0,40	110,0
P-QZ1	822,81	21,10	337,56	0,018	0,40	0,41	109,5
P-MK1	822,28	21,08	337,35	0,060	0,40	0,41	113,0
P-NS	815,91	20,92	334,73	0,573	0,40	0,41	109,0
P-SA	821,07	21,05	336,85	0,027	0,40	0,41	111,0
P-QZ2	822,25	21,08	337,33	0,005	0,40	0,41	110,5
P-MK2	821,80	21,07	337,15	0,050	0,40	0,41	113,5

*Porcentagem de sólidos do aditivo químico em relação ao total de sólidos (cimento e adição mineral).

** Porcentagem de sólidos do aditivo químico em relação ao cimento.

AM adições minerais.

III.3.2. Preparo e homogeneização das pastas

As pastas mencionadas na Tabela III-1 foram preparadas de acordo com procedimento descrito no Manual PETROBRAS - PROCELAB (CAMPOS *et al.*, 2005). Foram utilizados dois misturadores de palhetas *Waring Blender* (Chandler) dotados de temporizadores, para agitação e mistura em tempos pré-estabelecidos, e também de tacômetros para indicação da frequência de rotações do motor durante o processo de mistura (Figura III-5a e Figura III-5b).



(a)



(b)



(c)

Figura III-5. Misturador de palhetas Chandler de (a) 1 litro, (b) 4 litros e (c) consistômetro atmosférico

No procedimento descrito no Manual PETROBRAS - PROCELAB (CAMPOS *et al.*, 2005), que é adotado frequentemente para a produção de pastas para cimentação de poços de petróleo, o preparo de uma pasta de 600 ml é efetuado em duas etapas: adição da massa de cimento à água de mistura em 15 segundos, com o misturador a uma velocidade de 4000 rpm; agitação da pasta durante 35 segundos, com velocidade de rotação igual a 12000 rpm. A energia de mistura envolvida neste processo é da ordem de 5,9 kJ/kg de pasta (MIRANDA, 2008). No entanto, foi necessário modificar esse procedimento, tendo em vista a introdução do aditivo superplastificante na produção das pastas. De acordo com o fabricante do aditivo superplastificante, para que o mesmo seja eficiente na dispersão de partículas da mistura, a suspensão necessita ser agitada, pelo menos, 8 minutos durante a sua confecção. Assim o procedimento foi modificado para um maior período de mistura, igual a 10 minutos, o qual foi considerado ideal. Para se manter a energia de mistura igual a 5,9 kJ/kg de pasta foi necessário ajustar a velocidade do equipamento de mistura. Para o cálculo da velocidade de mistura, foi utilizada a Equação III-1 proposta por VORKINN e SANDERS (1993):

$$\frac{E}{M} = \frac{k}{V} \sum \left[\left(\frac{2 \pi rpm}{60} \right)^2 t \right] \quad \text{Equação III-1}$$

sendo E a energia de mistura (kJ), M é massa da pasta (kg), k a constante determinada experimentalmente, igual a $6,1 \times 10^{-8}$, V o volume da pasta (L), no caso 0,6 L, e t o tempo de duração da mistura (s), no caso 600 s (10 min). Para aplicar 10 minutos de mistura, a equação propõe o ajuste da velocidade do equipamento em 2.970 rpm.

Quando foi necessário preparar um volume maior que 600 ml de pastas, foi utilizado o misturador de 4 litros de capacidade e aumentou-se a velocidade, mantendo o tempo de mistura, a fim de manter constante a energia de mistura (5,9 kJ/kg) da pasta, seguindo a Equação III-1.

As sete pastas foram produzidas em sala climatizada ($22 \pm 1^\circ\text{C}$). Para as pastas P-REF, P-QZ1, P-MK1 e P-SA, produzidas com adição mineral sólido, e as pastas P-QZ2 e P-MK2, produzidas com o aditivo mineral em polpa, a sequência de preparo adotada foi:

- Pesagem do cimento e das adições minerais a seco e homogeneização destes em um saco plástico;
- Pesagem dos materiais líquidos no copo do misturador, adotando a sequência de superplastificante e água;
- Agitação dos materiais líquidos à velocidade de 2.970 rpm durante 15 segundos;
- Adição dos materiais sólidos à fase líquida até completar 1 minuto para um volume de pasta de 600 ml, mantendo a velocidade 2.970 rpm;
- Agitação da pasta a 2.970 rpm por 10 minutos.

Na confecção das pastas P-QZ2 e P-MK2 foi considerada a água contida nos materiais moídos (QZ2 e MK2), mantidos em suspensão aquosa a fim de prevenir aglomeração durante a secagem. Esta água contida foi descontada da massa total da água calculada para a preparação da pasta. A pesagem dos materiais líquidos no copo do misturador foi adicionada na seguinte sequência: superplastificante, adição mineral em solução aquosa e água.

O preparo das pastas produzidas com a nanossílica comercial (P-NS) foi realizado na seguinte sequência:

- Pesagem do cimento e homogeneização deste em um saco plástico;
- Pesagem dos materiais líquidos no copo do misturador, sendo adicionados o superplastificante, a adição mineral em solução aquosa (nanossílica comercial) e a água adicional necessária para completar a relação água/sólidos de 0,4;
- Agitação dos materiais líquidos a velocidade baixa (2.970 rpm) durante 3 minutos;
- Adição do cimento à fase líquida até completar 1 minuto para um volume de pasta de 600 ml mantendo a velocidade de 2.970 rpm;
- Agitação da pasta a 2.970 rpm por 10 minutos.

Na confecção da pasta P-NS foi considerada a água contida na nanossílica comercial (Cembinder W50). Esta água contida também foi descontada da massa total da água calculada para a preparação da pasta.

Para os ensaios de estabilidade, reologia e água livre as pastas foram homogeneizadas durante 20 minutos no consistômetro atmosférico (Figura III-5c) na temperatura

requerida de ensaio. Para os ensaios mecânicos foram utilizados moldes com dimensões de 100 mm de altura e 50 mm de diâmetro. Após o preparo da pasta, a mesma foi vertida nos moldes em duas camadas de alturas aproximadamente iguais. Cada camada foi homogeneizada com ajuda de um bastão de plástico de 3 mm diâmetro, aproximadamente, por meio de movimentos circulares uniformes abrangendo toda a área do corpo de prova em tempos de 15 segundos na primeira camada e 30 segundos para a segunda camada, com a finalidade de eliminar as bolhas de ar. Em seguida os corpos de prova foram colocados em um recipiente de plástico selado contendo água para simular uma câmara úmida, por 24 horas. Após este período, os corpos de prova foram desmoldados e conduzidos à cura em um banho térmico até os ensaios serem realizados.

Para a cura foram utilizados dois banhos térmicos. O primeiro banho utilizado foi para um aquecimento de 23°C até 40°C com uma taxa de aquecimento de 0,6°C/min. Após o aquecimento do primeiro banho a 40°C, os corpos de prova foram colocados no segundo banho com a temperatura constante igual a 40°C, durante 8 horas, 1, 7 e 28 dias. Ao completar estes períodos, o banho foi desligado para resfriamento dos corpos imersos em água, até atingirem a temperatura ambiente (aproximadamente em 45 minutos) para serem ensaiados.

III.3.3. Caracterização das pastas no estado fresco e propriedades físicas

III.3.3.1. Água livre

As medições dos teores de água livre das pastas foram realizadas segundo o procedimento estipulado no Procedimento para Laboratórios - PROCELAB (CAMPOS *et al.*, 2005). O preparo da pasta e sua homogeneização na temperatura de 27°C (80°F) seguiram os procedimentos descritos no item III.3.2. O ensaio foi realizado a partir do preenchimento de uma proveta graduada pela pasta (volume igual 250 ml), vedação da proveta com filme plástico e repouso da pasta por 2 horas (em local isento de vibrações como mostra a Figura III-6a) em um ambiente climatizado de 23°C. Após esse período, a fase sobrenadante (Figura III-6b) foi removida com o auxílio de uma seringa e seu volume foi medido. O teor de água livre foi determinado pela Equação III-2:

$$T_{al} = 100 \frac{V_{al}}{V_p}$$

na qual T_{al} é o teor de água livre (%), V_{al} o volume de água livre (ml) e V_p o volume de pasta (250 ml).

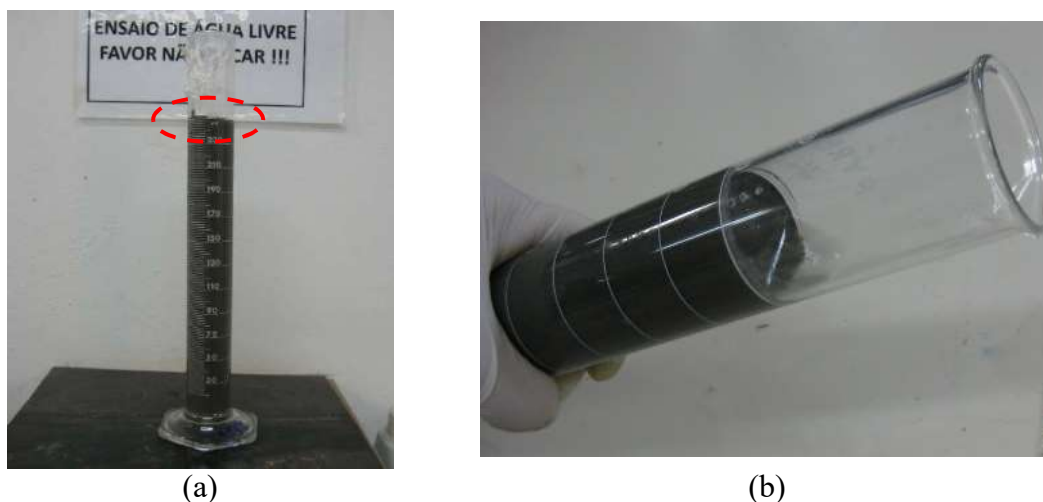


Figura III-6. Ensaio de água livre em proveta graduada (a) e mostrando a fase sobrenadante (água excedente na pasta) (b)

III.3.3.2. Reologia

As propriedades reológicas das pastas (limite de escoamento e viscosidade plástica) foram determinadas utilizando um viscosímetro rotativo Chandler do LabEst (Figura III-7). Os ensaios foram realizados de acordo com os procedimentos descritos na ABNT NBR 9831 (2006) em temperatura de 27° C (80°F).

Os ensaios de reologia foram executados na sequência:

- Confeção e homogeneização das pastas de acordo com o item III.3.2;
- Adição da pasta no copo térmico após sua homogeneização, sendo que o conjunto formado pelo copo térmico, rotor e bob foi previamente aquecido à temperatura de ensaio;
- Instalação do copo térmico na base do viscosímetro. Durante o ensaio, o copo térmico deve ser mantido à temperatura de ensaio com tolerância de $\pm 1^\circ\text{C}$;

- Posicionamento do copo térmico até que o nível da pasta estivesse alinhado com a linha de marcação do rotor, com o equipamento previamente ligado na velocidade de 300 rpm. Após 60 segundos foi efetuada a leitura inicial;
- As leituras seguintes foram realizadas em velocidades decrescentes de 200 rpm e 100 rpm, sendo que cada leitura foi realizada após 20 segundos de mistura;
- Alteração da velocidade para 600 rpm, mantendo-a por 60 segundos;
- Repouso da pasta durante 10 segundos e, em seguida, o equipamento foi ligado novamente na velocidade de 3 rpm. A máxima deflexão observada foi anotada para o cálculo do gel inicial da pasta.

O motor foi desligado novamente, agora para um repouso da mistura durante 10 minutos. Após esse período o motor foi ligado na velocidade de 3 rpm e a máxima deflexão lida e registrada para a determinação do gel final da pasta. Estes resultados são necessários, porque, indicam a dificuldade que um fluido apresenta para reiniciar o movimento após parada. Foram realizados no mínimo 3 testes para cada pasta.



(a)



(b)

Figura III-7. Ensaio de reologia: (a) viscosímetro Chandler e (b) conjunto rotor-bob R1-B1

Após a realização do ensaio, a fim de se determinar os parâmetros reológicos da pasta, a Equação III-3 e a Equação III-4 foram adotadas para a determinação da taxa de deformação (frequências de rotação de 100, 200 e 300 rpm):

$$\omega = \frac{2\pi \Omega}{60} \quad \text{Equação III-3}$$

$$\gamma = \frac{2\omega R_0^2}{(R_0^2 - R_i^2)} \quad \text{Equação III-4}$$

sendo γ a taxa de deformação (s^{-1}), ω a velocidade angular (s^{-1}), Ω a frequência de rotações do viscosímetro (rpm), R_0 o raio interno do rotor (cm) e R_i o raio interno do “bob” (cm). Em seguida, a tensão de cisalhamento de cada mistura foi calculada por meio da equação:

$$\tau = F_\tau F_m \theta \quad \text{Equação III-5}$$

na qual τ é a tensão de cisalhamento (lbf/100ft² ou Pa), F_τ é o fator da tensão de cisalhamento do viscosímetro para uma dada combinação “rotor-bob” (Tabela III-2), F_m é o coeficiente da mola de torção do instrumento (Tabela III-2) e θ é a leitura do viscosímetro em graus (nas frequências de rotação de 100, 200 e 300 rpm).

Tabela III-2. Fator da tensão de cisalhamento do viscosímetro para o *BOB* B1 e fator da constante elástica da mola F1

BOB	F_τ (lbf/100pés²)	F_τ (Pa)	Tipo de mola	F_m
B1	1,067	0,511	F1	1

A partir dos resultados de taxa de deformação e de tensão de cisalhamento foi possível a determinação dos parâmetros reológicos com o emprego de um ajuste linear (Equação III-6), presumindo que o comportamento das pastas seja equivalente ao de um fluido plástico de Bingham. O limite de escoamento (τ_0) e a viscosidade plástica (μ_p) consistem nos parâmetros que definem o modelo de Bingham:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \quad \text{Equação III-6}$$

sendo τ a tensão de cisalhamento (Pa ou lbf/100 pés²), τ_o o limite de escoamento (Pa ou lbf/100pés²), μ_p a viscosidade plástica (Pa.s ou cP) e γ a taxa de deformação (s⁻¹).

O termo (τ_o) da Equação III-6 (limite de escoamento) é a tensão cisalhante necessária para que o fluido entre em movimento e representa a contribuição da fase sólida da mistura pelos contatos entre os grãos. O termo $\mu_p \gamma$ da Equação III-6 está relacionado com a contribuição da fase líquida.

III.3.3.3. Massa específica aparente no estado fluido

O ensaio de massa específica aparente no estado fluido foi realizado de acordo com os procedimentos descritos no PROCELAB (CAMPOS *et al.*, 2005), em uma balança de lama *Fann* Modelo 140 (Figura III-8), que contém um copo, onde o fluido é inserido. A balança é equilibrada por contrapesos posicionados na extremidade oposta ao copo e por um cursor que se move livremente ao longo de uma escala graduada. A balança é equilibrada com o auxílio de um nível de bolha. O preparo da pasta foi realizado de acordo com o procedimento descrito no item III.3.2. Neste ensaio, após o preparo, a pasta foi vertida no copo da balança, previamente calibrado com água destilada. Em seguida, a inexistência de bolhas de ar aprisionadas foi verificada e, por último, o copo foi totalmente preenchido com a pasta e tampado. A balança foi lavada externamente, seca e colocada sobre sua base. Finalmente, a medição da massa específica aparente foi feita deslocando-se o cursor até a obtenção do equilíbrio, verificado por meio da centralização da bolha do indicador de nível. A precisão da balança de lama utilizada é de 0,012 g/cm³.



Figura III-8. Balança de lama utilizada na determinação da massa específica aparente

III.3.3.4. Estabilidade

O ensaio de estabilidade foi realizado em todas as pastas deste trabalho conforme o procedimento descrito no Procedimento para Laboratórios - PROCELAB (CAMPOS *et al.*, 2005), utilizando-se a temperatura de circulação de 27°C (80°F). Neste caso, a pasta foi preparada e homogeneizada de acordo com o item III.3.2. Em seguida, a mistura foi vertida para o molde (tubo decantador) previamente engraxado e, após seu preenchimento, o mesmo foi vedado e levado para o banho térmico ajustado à temperatura de 27°C (80°F). Após 24 horas de cura, retiram-se as tampas do molde e mediu-se o rebaixamento do topo de cada amostra. Em seguida, o corpo-de-prova foi desmoldado (Figura III-9a) e cortado em quatro partes iguais identificadas da seguinte forma: T (topo), 1 (intermediária 1), 2 (intermediária 2) e F (fundo) (Figura III-9b). Logo depois, as amostras ficaram em repouso imersas em água à temperatura ambiente por 30 minutos.

Na sequência foram determinadas as massas das amostras na água e no ar para todos os corpos de prova, medidas respectivamente, a partir da massa imersa em água, com a amostra sem tocar as paredes do recipiente, e com a amostra apoiada no fundo (Figura III-9c). A determinação da massa específica de cada amostra foi realizada a partir da equação:

$$ME = \frac{M_{ar}}{M_{\acute{a}gua}} \quad \text{Equação III-7}$$

sendo ME a massa específica (g/cm^3), M_{ar} a massa da amostra no ar (g) e $M_{\acute{a}gua}$ a massa da amostra na água (g).

A pasta é considerada estável caso a maior diferença de massa específica entre as seções do topo e fundo ($\Delta ME_{T,F}$) for menor ou igual a $0,06 \text{ g}/\text{cm}^3$ ($0,5 \text{ lb}/\text{gal}$) e se o rebaixamento do topo da pasta for inferior a 5 mm. Caso contrário, a pasta é considerada instável e deve ser reformulada.

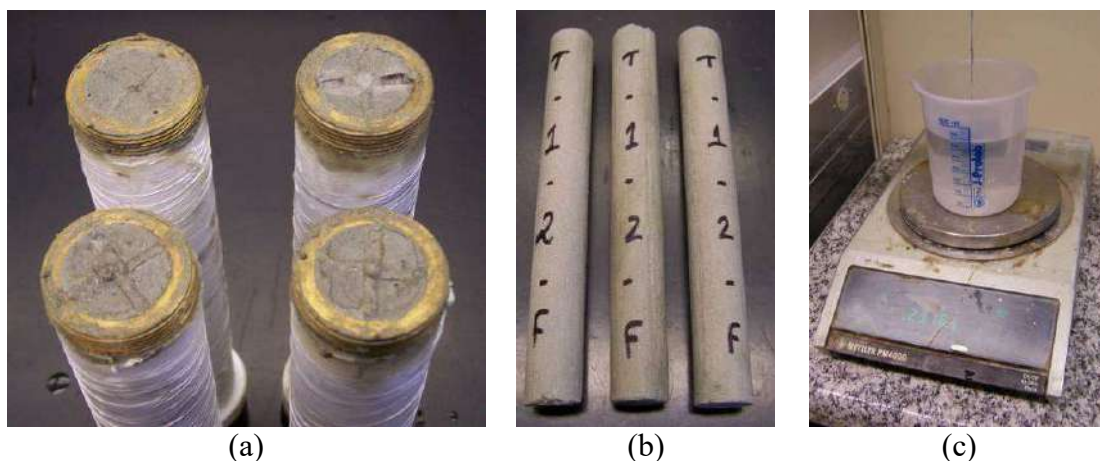


Figura III-9. Ensaio de estabilidade: (a) Desforma dos corpos-de-prova; (b) Preparo para o corte; (c) Medição de massa

III.3.4. Estudo da hidratação das pastas

III.3.4.1. Determinação da Cinética de hidratação por pulso ultrassônico

A velocidade de pulso ultrassônico varia com as mudanças das propriedades da mistura desde o estado fluído até o endurecimento da pasta, ou seja, do estado líquido para sólido. Portanto, com o objetivo de analisar a cinética de hidratação e determinar o patamar de percolação de cada pasta, determinou-se a curva de velocidade de pulso ultrassônico *versus* tempo conforme ilustrado na Figura III-10. Os valores de velocidade do pulso ultrassônico foram calculados a partir do tempo transiente (microsegundos por polegada) que é medido continuamente durante o ensaio. A velocidade de pulso ultrassônico corresponde ao inverso do tempo transiente.

A Figura III-10 apresenta uma curva típica de propagação da velocidade do pulso ultrassônico em uma pasta de cimento. Ela se caracteriza por apresentar três períodos. No período I, denominado dormente, a velocidade permanece baixa e razoavelmente constante e geralmente em torno de 1490 m/s (sendo à pressão atmosférica e à temperatura de 25°C), que corresponde a velocidade do som na água. Isso porque neste período a mistura é somente uma suspensão de partículas e a propagação se dá na fase líquida.

A velocidade de propagação do som na água aumenta com a temperatura, pressão e salinidade (ROCHA, 2015). Para este trabalho, o valor da velocidade neste período situou-se em torno de 1500 m/s. Quando é alcançada uma quantidade crítica de produtos

hidratados ocorre a percolação da fase sólida e a velocidade do pulso ultrassônico passa a se propagar por esta fase. Isso acarretará em um aumento brusco da velocidade de propagação do som e este momento é denominado de patamar de percolação (ponto A) (Figura III-10) (LEE *et al.*, 2004 e ZHANG *et al.*, 2012). Após o ponto A, iniciou-se o período II. Este período é referido como o período de aceleração, caracterizando-se pelo incremento acelerado de produtos da hidratação, sendo conectados, enquanto o ponto B (Figura III-10) indica a passagem para o período III, região essa na qual o processo de hidratação continua, embora de forma desacelerada, alcançando praticamente um platô.

Os patamares de percolação e de estabilização das reações de hidratação das pastas foram obtidos conforme procedimento proposto por LEE *et al.* (2004). Foram calculadas as interseções das retas traçadas nos trechos lineares (ponto A e B) das curvas de velocidade ultrassônicas *versus* log do tempo.

As medições da velocidade da onda ultrassônica foram realizadas em um equipamento denominado Analisador Ultrassônico de Cimento - *Ultrasonic Cement Analyser* (UCA) modelo 4262 Twin Cell da marca Chandler (Figura III-11a). Este equipamento permite o acompanhamento contínuo da velocidade da onda ultrassônica e da temperatura da amostra com o tempo.

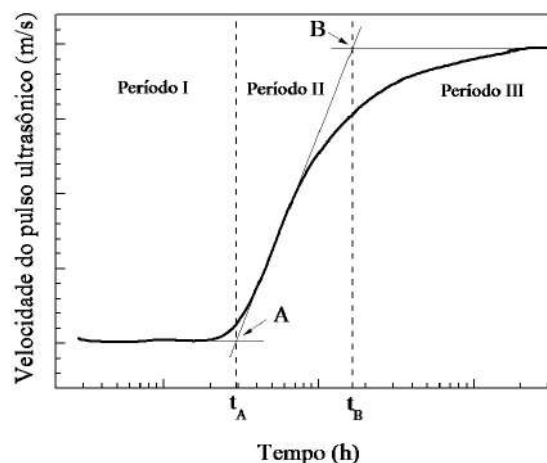


Figura III-10. Curva típica da velocidade do pulso ultrassônico em uma pasta de cimento (adaptada de LEE *et al.* 2004)

Para a realização do ensaio, as pastas foram preparadas e homogeneizadas conforme descrito no item III.3.2, e em seguida vertidas para a célula do equipamento (Figura III-11b). Os ensaios foram realizados à pressão atmosférica, ou seja, sem aplicação de

pressão. Contudo para iniciarmos os ensaios era necessário aplicarmos uma pressão 7,0 MPa até a captura do primeiro dado, sendo cortada a pressão em seguida. Os ensaios eram conduzidos com uma taxa de aquecimento de 1°C/min até atingir a temperatura de cura igual a 40°C por um período de 9 dias. Os ensaios foram realizados com réplicas para verificar a repetitividade dos resultados.

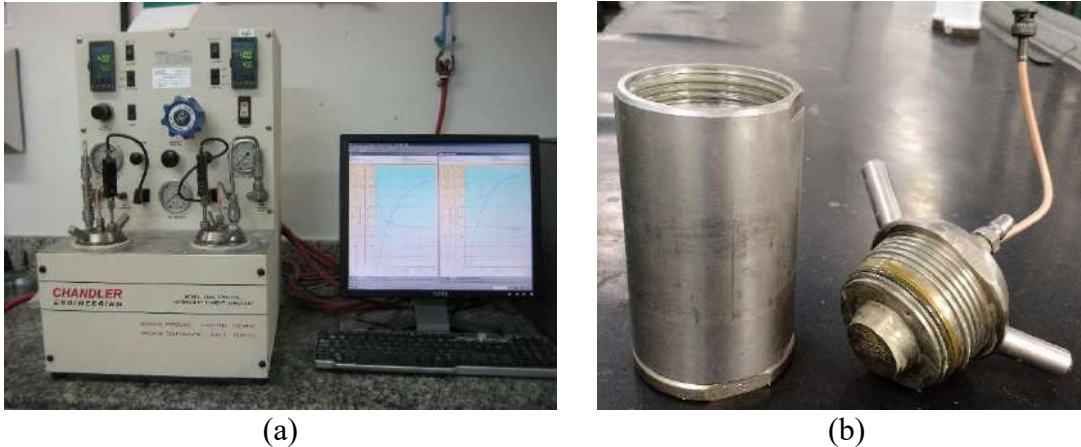


Figura III-11. Ultrasonic Cement Analyzer (UCA) (a) e Célula de teste (aproximadamente de 200 cm³) (b)

III.3.4.2. Calorimetria isotérmica

A taxa de evolução do calor e o calor acumulado das pastas foram medidos em um calorímetro de condução isotérmico TAM Air (TA Instrument), com precisão de 20 μW. As medidas foram realizadas no LabEst. O equipamento possui 8 canais paralelos (para posicionar as ampolas), cada canal possui uma configuração dupla, uma para a amostra de ensaio e outra para a amostra de referência. A amostra de referência utilizada foi água deionizada. Para determinar as massas de cada componente que conformam a mistura é necessário que a quantidade de água (ampola de referência) tenha o mesmo calor específico que a amostra ensaiada. Assim, as massas utilizadas no ensaio foram calculadas com o auxílio da equação (BENTZ, 2007):

$$M_r = \frac{m_c C_c + m_a C_a + m_{AM} C_{AM}}{C_r} \quad \text{Equação III-8}$$

na qual M_r a massa de referência (água, igual a 2,24 g), C_r o calor específico da amostra de referência (4,18 J/g.K), m_c a massa de cimento na pasta (g), C_c o calor específico do cimento (0,75 J/g.K), m_a a massa de água usada na mistura (g), C_a o calor específico da água (4,18 J/g.K) (KOCABA *et al.*, 2012), m_{AM} a massa da adição mineral (g) e C_{AM} o calor específico da adição mineral (para quartzo, quartzo moído, sílica ativa e nanossílica foi usado 0,8 J/g.K e no caso do metacaulim e metacaulim moído foi usado 0,92 J/g.K) (www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html).

As pastas utilizadas nos ensaios foram produzidas seguindo o procedimento descrito no item III.3.2, à exceção de quando não foi utilizado o misturador mecânico, sendo as pastas misturadas manualmente por 1,5 minutos em um béquer com o auxílio de um bastão de vidro.

Todas as pastas foram misturadas em um ambiente climatizado na temperatura de 23°C. As pastas, com massa em torno de 5,5 g, foram colocadas em ampolas de vidro com o auxílio de uma seringa, sendo então seladas e colocadas no interior do calorímetro na temperatura de 23°C ± 0,02°C.

Foi considerado um tempo no máximo de 6 minutos para a preparação da mistura, desde o contato da água com o cimento até a colocação das ampolas no calorímetro isotérmico. O fluxo de calor dos ensaios foi registrado durante 7 dias. Neste trabalho, como as pastas foram confeccionadas fora do calorímetro, não sendo possível registrar por completo a liberação do calor desde o começo e, por isso, não será possível a análise do período I (pré-indução).

As curvas de fluxo de calor liberado *versus* tempo de hidratação permitem obter os seguintes parâmetros: duração do período de indução e fluxo de calor mínimo; tempo de início do período de aceleração; taxa de liberação de calor durante o período de aceleração, obtida por meio da inclinação de uma reta ajustadas ao trecho linear do período de aceleração; fluxo de calor máximo e seu tempo de ocorrência (fim do período de aceleração), conforme a Figura III-12 (ROCHA, 2015).

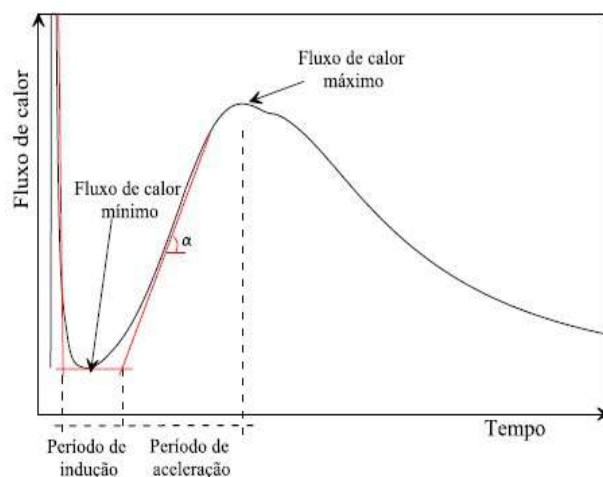


Figura III-12. Representação esquemática dos parâmetros obtidos pela curva de fluxo de calor (ROCHA, 2015)

III.3.4.3. Análise termogravimétrica

Após o ensaio de resistência à compressão, que será descrito mais adiante no presente trabalho, foi coletada uma pequena porção da parte central do corpo de prova rompido. Em seguida, a amostra foi submetida ao processo de interrupção da hidratação sendo imersa em álcool isopropílico (P.A) e moída até a pulverização da mesma (utilizando um almofariz e pistilo). Depois de moída, a amostra com álcool isopropílico era mantida em um recipiente por três dias. Após esse estágio, a mesma era filtrada e, em seguida, levada a uma estufa a 40°C por mais três dias. O álcool isopropílico foi escolhido por ser o solvente mais eficiente para interromper a hidratação (ZHANG e SCHERER, 2011). Posteriormente, as amostras foram embaladas a vácuo e mantidas em dessecador até a realização do ensaio.

As análises termogravimétricas foram realizadas no LabEst em equipamento SDT Q600 TGA/DTA/DSC simultâneo da TA Instruments, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min de 35 °C até 1.000 °C, com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e cadinho aberto de platina. Antes disso, a amostra, com massa em torno de 10 mg, foi colocada no equipamento, inicialmente aquecida a uma taxa de 10 °C/min de (23 ± 2) °C a 35 °C, seguido de uma isoterma a 35 °C por 1 hora.

Na Figura III-13 são apresentadas as curvas típicas de TG e DTG para uma pasta de cimento, através destes termogramas é possível quantificar as massas de água livre e quimicamente ligada aos produtos hidratados das pastas. A primeira perda de massa da curva TG até aproximadamente 330°C, representa a desidratação da etringita (AF_t), do

silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e de fases de aluminatos. A segunda perda identificada começa em torno de 350°C até 450°C, corresponde à desidratação do hidróxido de cálcio (CH). Perda de massa de 500°C até 650°C é referente à descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO₃). Essas perdas de massa identificadas estão de acordo com a literatura (RAMACHANDRAN, 2001).

Utilizando o software *TA Instruments Universal Analysis 2000 Version 4.7A*, foram coletados as perdas de massa das amostras. Em seguida, para a quantificar os produtos presentes nas pastas de cimento, as perdas de massa foram divididas pela massa calcinada da pasta (Equação III-9). A massa calcinada corresponde à temperatura de 1000°C. As perdas relacionadas ao CH e CaCO₃ foram utilizadas de forma conjunta com os percentuais teóricos de cada composto. Para o CH, a Equação III-10 e Equação III-11 são usadas para o CaCO₃ (Equação III-12 e Equação III-13).

$$M_c = 100 \frac{\%M}{M_{1000}} \quad \text{Equação III-9}$$

na qual M_c é a porcentagem de perda de massa da base calcinada, $\%M$ é a porcentagem de perda de massa com relação à massa inicial de amostra, M_{1000} é a porcentagem de perda de massa a 1000°C.



$$100\% \rightarrow 75,68\% + 24,32\%$$

$$M_{Ca(OH)_2} = \frac{\%M_{Ca(OH)_2}}{24,32} \times 100 \quad \text{Equação III-11}$$



$$100\% \rightarrow 56,00\% + 44,00\%$$

$$M_{CaCO_3} = \frac{\%M_{CaCO_3}}{44,00} \times 100 \quad \text{Equação III-13}$$

A análise dos produtos hidratados nas pastas é realizada com base na quantidade de água quimicamente ligada até o começo da desidroxilação do CH e pela porcentagem de CH determinado.

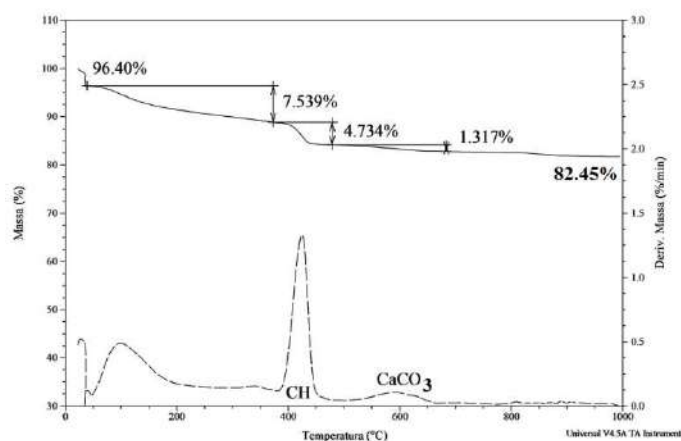


Figura III-13. Curvas típicas de termogravimétrica e termogravimétrica diferencial para uma pasta de cimento Portland classe G

III.3.5. Propriedades no estado endurecido

III.3.5.1. Comportamento sob compressão uniaxial

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em corpos-de-prova cilindros com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura em uma máquina hidráulica servo-controlada Shimadzu UH-F 1000 kN, operando com célula de carga de capacidade igual a 100 toneladas-força (Figura III-14) e com velocidade de carregamento de 0,1 mm/min. O equipamento encontra-se instalado no LabEst.

Foram ensaiados os corpos-de-prova (P-REF, P-QZ1, P-MK1, P-QZ2, P-MK2, P-SA e P-NS) curados na temperatura de 40°C em banho térmico nas idades de 8 horas, 1, 7 e 28 dias. A preparação das pastas se encontra descrita no item III.3.2. Para cada idade foram ensaiadas, em média, cinco amostras. Os ensaios foram realizados com o controle de deslocamentos axiais, por dois transdutores elétricos, fixados na zona central do corpo-de-prova, sendo possível obter valores de deslocamento axial das amostras e, por conseguinte, da deformação das amostras. Na idade de 8 horas não foi possível a obtenção dos dados de deslocamento; neste caso, apenas o valor da força de ruptura foi obtido com velocidade de carregamento de 0,3 mm/min.

Previamente aos ensaios, os corpos de prova foram faceados (topo e base) em um torno mecânico a fim de nivelar as superfícies, de modo a permitir uma transferência uniforme dos esforços compressivos. A partir da curva tensão versus deformação obtida no ensaio foi possível determinar o módulo de elasticidade, de acordo com a ASTM C469 (2002), por meio da equação:

$$E = \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_{a2} - \varepsilon_{a1}} \right) \quad \text{Equação III-14}$$

sendo E o módulo de elasticidade (GPa), σ_2 a tensão correspondente a 40% da tensão máxima (MPa), σ_1 a tensão correspondente à deformação ε_{a1} (MPa), ε_{a2} a deformação axial correspondente à tensão σ_2 (mm/mm) e ε_{a1} a deformação axial igual a 5×10^{-5} (mm/mm).

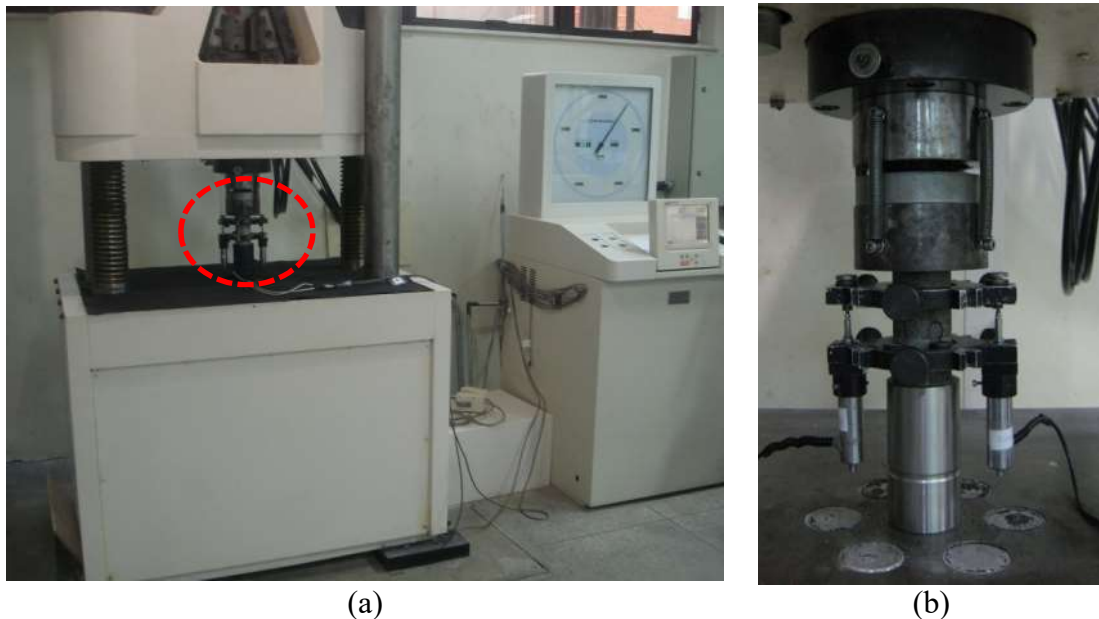


Figura III-14. Ensaio de compressão axial: (a) Prensa de ensaios Shimadzu UH-F; (b) Corpo-de-prova com transdutores elétricos

III.3.5.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio

Para a determinação da distribuição de tamanho de poros foi utilizada a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio. As análises foram realizadas no Laboratório de

Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LCT/USP), utilizando o equipamento AutoPore IV Micromeritics. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 15901-1/2005. As medidas foram efetuadas com leitura gradual para cada pressão aplicada (modo *stepwise*). A pressão adotada foi 40.000 psi (275,8 MPa) e o ângulo de contato de 130°. As análises foram realizadas em cubos de 1 cm³ extraídos da região central de corpos de prova de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura (mantidos em um banho atmosférico por 7 dias de cura a temperatura de 40°C).

As amostras ensaiadas foram submetidas ao processo de interrupção da hidratação, colocando os cubos imersos em álcool isopropílico (P.A.) por três dias e em seguida mantendo-os por mais três dias em estufa a 40°C. Posteriormente, as amostras foram embaladas e mantidas em dessecador até a realização do ensaio. Além disso, antes da realização do ensaio, as amostras foram mantidas em estufa a 40°C por 24h.

A seleção de faixas de tamanho de poros permite uma boa abordagem das propriedades da pasta de cimento. De acordo com MINDESS *et al.* (2002), a classificação de tamanhos de poros pode ser dividida e correlacionada com algumas propriedades das pastas, como mostra a Tabela III-3.

Outro parâmetro determinado pelo ensaio de porosimetria é o diâmetro crítico (d_{cr}), que é o tamanho máximo de poro conectável. Ele é responsável pelo transporte dos fluidos no material poroso. O diâmetro limite (*threshold*), representado por d_l , corresponde ao diâmetro a partir do qual houve aumento repentino no volume de mercúrio introduzido. Ele é considerado o maior tamanho de poro penetrado pelo mercúrio (ALIGIZAKI, 2006).

Dos resultados obtidos por MIP (*mercury intrusion porosimetry*) são elaboradas algumas curvas, entre elas, a da porcentagem cumulativa de volume de mercúrio introduzido versus o diâmetro, e a do volume de mercúrio introduzido em função do diâmetro (Figura III-15), entre outras, as quais são utilizados para determinar os parâmetros da estrutura da porosidade de um material.

Tabela III-3. Classificação de tamanhos de poros de uma pasta de cimento e suas propriedades afetadas (adaptado MINDESS *et al.*, 2002)

Designação	Diâmetro do poro	Descrição	Propriedades afetadas
Poros de Gel	< 0,5 nm	Microporos interlamelares	Retração e fluência
	0,5 nm - 2,5 nm	Microporos	Retração e fluência
	2,5 nm - 10 nm	Capilares pequenos (gel)	Retração em umidade relativa de 50%
Poros Capilares	10 nm - 50 nm	Capilares médios (mesoporos)	Resistência mecânica, permeabilidade e retração em alta umidade relativa
	50 nm - 10000 nm (10 μm)	Capilares grandes (macroporos)	Resistência mecânica e permeabilidade
Ar incorporado	> 100 μm		Resistência mecânica

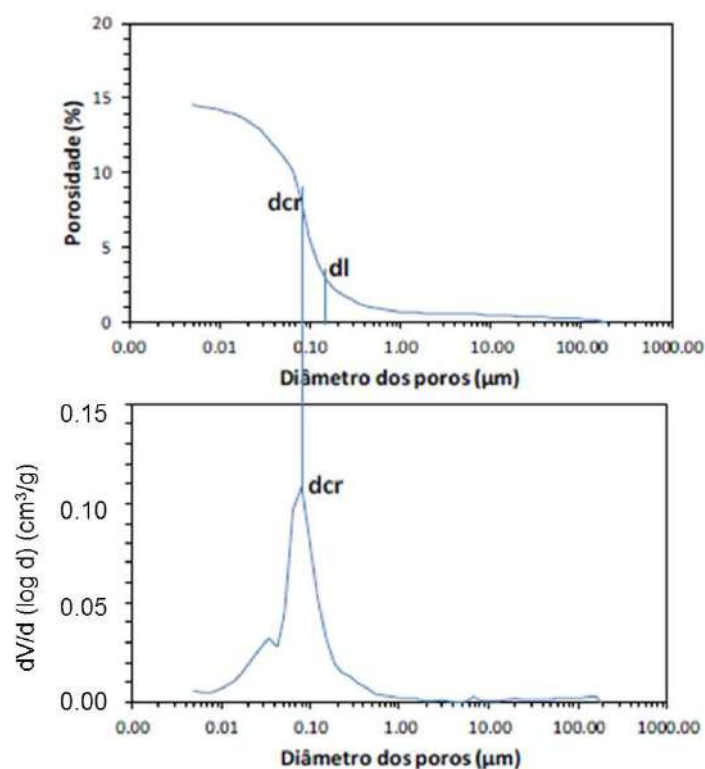


Figura III-15. Curvas tradicionais de porosimetria por mercúrio (MIP) (adaptado ALIGIZAKI, 2002)

III.3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia foi utilizada na investigação da morfologia dos produtos hidratados, obtidos pelo uso das adições minerais, nas superfícies fraturadas. Para isso foram utilizadas amostras fraturadas oriundas de cubos de 10 mm de aresta com 7 dias de cura a 40°C e hidratação interrompida, preparados conforme descrito no item III.3.4.3. Após a fratura, as amostras foram recobertas com uma fina camada de cerca de 20 nm de ouro por meio de um metalizador do tipo (*sputter coater*) e, posteriormente, aderidas ao porta-amostras por meio de adesivo condutor de eletricidade.

As amostras foram analisadas em um microscópio MEV FEI Quanta 400 no CETEM. Neste caso, as micrografias foram geradas com o detector de elétrons retroespalhados (RE), com o microscópio operando a 20 kV em alto vácuo.

IV. RESULTADOS

Neste capítulo são inicialmente apresentadas as caracterizações das adições minerais e os resultados das moagens realizadas com quartzo e metacaulim, realizadas com o auxílio de aditivos químicos visando melhorar a dispersão. Em seguida são apresentados os resultados dos efeitos dos tamanhos das partículas incorporando os diferentes tipos de adições minerais (cristalinos e pozolanas): produzidos no laboratório (quartzo moído (QZ2) e metacaulim moído (MK2)) e comerciais (sílica ativa (SA), quartzo (QZ1), metacaulim (MK1), nanossílica (NS)), no comportamento de pastas de cimento para poços de petróleo.

IV.1. Caracterização das adições minerais

Para todas as análises de caracterização, os materiais estudados precisavam ser analisados na forma de pó. Para isso, as adições minerais em forma polpa sofreram processo de secagem em estufa a 110°C por 48 h, sendo posteriormente desaglomeradas em almofariz de ágata.

A Figura IV-1 apresenta a distribuição granulométrica do cimento CPP classe G (CP) e das adições minerais nas escalas de tamanhos micrométrica, ultrafina e nanométrica. Nota-se que a distribuição granulométrica do quartzo apresenta uma parcela das partículas mais grossas que o cimento, possuindo partículas menores que 55 μm (D_{80}). Entretanto, observa-se que 50% das partículas apresentam tamanhos menores que 19 μm (D_{50}), sendo estas partículas mais finas que as do cimento CPP classe G, para a mesma porcentagem passante. Diferente do quartzo, o metacaulim produzido apresenta distribuição granulométrica em que 80% dos grãos são menores que 29 μm (D_{80}), portanto mais fino que o cimento. A sílica ativa e a nanossílica comercial se caracterizam por apresentar distribuições de tamanhos de partículas muito mais finas se comparadas à do cimento (CP), com D_{80} abaixo de 0,3 μm e 6 nm (0,006 μm), respectivamente. Salienta-se que a área superficial medida da sílica ativa é menor (14.366 m^2/kg), em relação ao demais materiais, como exemplo o MK1 (D_{80} de 29 μm e área superficial de 27.920 m^2/kg). Isso se deve ao fato da sílica ativa possuir partículas aglomeradas, provavelmente devido à ação de forças de atração nas partículas (Tabela IV-1).

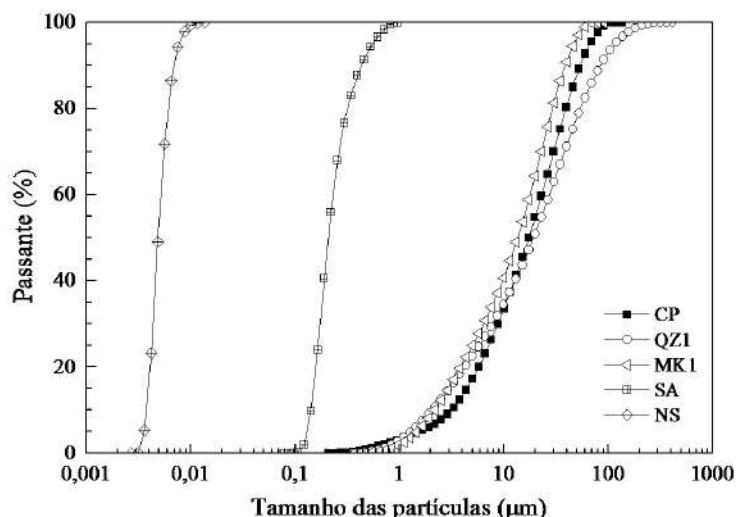


Figura IV-1. Distribuições granulométricas do cimento CPP – G (CP), quartzo (QZ1), metacaulim produzido (MK1), sílica ativa (SA) e a nanossílica (NS)

Na Tabela IV-1 são apresentadas as composições químicas semiquantitativas do cimento e das adições minerais. Observa-se, como esperado, que o cimento é composto predominantemente por CaO (cerca de 64%), SiO₂ (cerca 20,8 %) e Al₂O₃ (cerca de 4,3%), e que a composição química das amostras de quartzo, sílica ativa e nanossílica apresentam SiO₂ como principal composto químico, com teor superior a 93,9% (em massa). Já para o metacaulim, o SiO₂ e Al₂O₃, com 50% e 43% (em massa), respectivamente, são os compostos predominantes. A tabela também resume os valores de D₈₀, massa específica e o teor de sólidos de SiO₂ presente na nanossílica (no estado fornecido - coloidal). Além disso, foi quantificado o carbono total igual a 2,5% para a sílica ativa.

A fim de complementar a caracterização dos materiais foram realizadas medidas de difração de raios X com a identificação das fases cristalinas presentes no material. Analisando o difratograma para a amostra de quartzo (Figura IV-2) observa-se a presença predominantemente da sílica, concordando com a análise química do material (Tabela IV-1). O difratograma da sílica ativa (Figura IV-3) demonstra predominância de sílica amorfa. Se identificou também a presença de compostos cristalinos: sílica cristalina (linhas vermelhas) e carbeto de silício (linhas azuis). Na Figura IV-4 encontra-se o difratograma de raios X da nanossílica, onde se confirma o caráter completamente amorfo da amostra. O difratograma do metacaulim produzido (Figura IV-5) mostra alguns pequenos picos correspondentes a óxido de titânio (linha de cor vermelha) e sílica

crystalina (linha de cor azul) e, de forma predominante, a fase amorfa. Confirmando os resultados das análises químicas apresentados na Tabela IV-1.

Tabela IV-1. Composição química em termos de óxidos (% em massa) e características físicas do cimento (CP), quartzo (QZ1), metacaulim (MK1), sílica ativa (SA) e nanossílica comercial (NS) em pó

Componentes	Composição química (% em massa)				
	CP	QZ1	MK1	SA	NS
Na ₂ O	0,18	-	0,14	0,32	2,00
Al ₂ O ₃	4,30	0,09	43,2	0,10	0,12
SiO ₂	20,8	99,7	49,1	94,0	93,9
P ₂ O ₅	0,15	0,01	0,24	0,07	0,02
K ₂ O	0,32	-	0,10	0,53	0,04
CaO	63,7	-	0,03	0,40	-
Fe ₂ O ₃	5,30	0,05	2,60	0,07	0,06
ZrO ₂	-	-	0,01	-	0,01
MgO	1,80	-	-	0,57	-
MnO	0,07	-	-	0,02	-
SO ₃	2,00	0,03	0,04	0,13	0,12
SrO	0,16	-	-	-	-
TiO ₂	0,27	-	1,50	-	-
ZnO	0,02	-	-	-	-
Perda ao fogo (%)	0,93	0,12	3,05	3,80	3,73
Carbono total (%)	-	-	-	2,5	-
Propriedades Físicas					
Massa específica (kg/m ³)	3.234	2.675	2.657	2.322	2.524
Área de superfície específica BET (m ² /kg)	-	1.636	27.920	14.366	188.000
Área de superfície específica Blaine (m ² /kg)	343	-	-	-	-
Tamanho de partícula, D ₈₀ (µm)	39	55	29	0,3	6,0x10 ⁻³
% de sólidos (em massa)	-	-	-	-	15

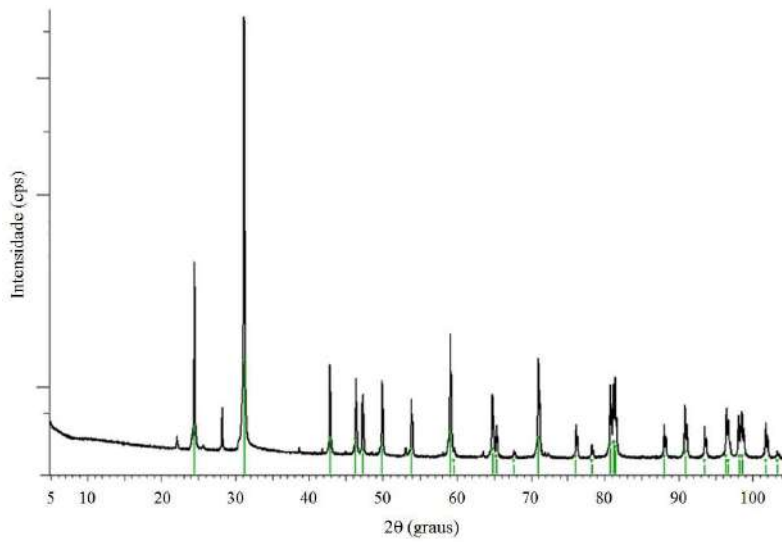


Figura IV-2. Difratoograma de raios X do quartzo (os picos presentes são relativos quartzo – SiO₂)

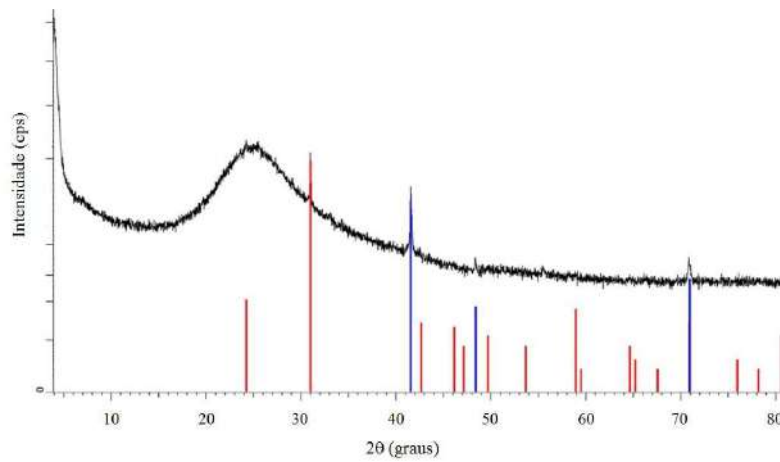


Figura IV-3. Difratoograma de raios X da sílica ativa

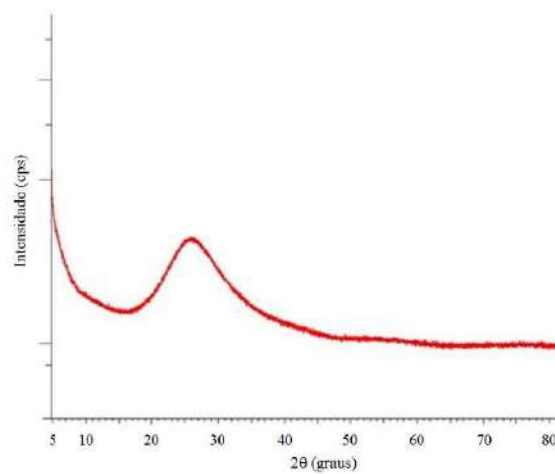


Figura IV-4. Difratoograma de raios X da nanossílica

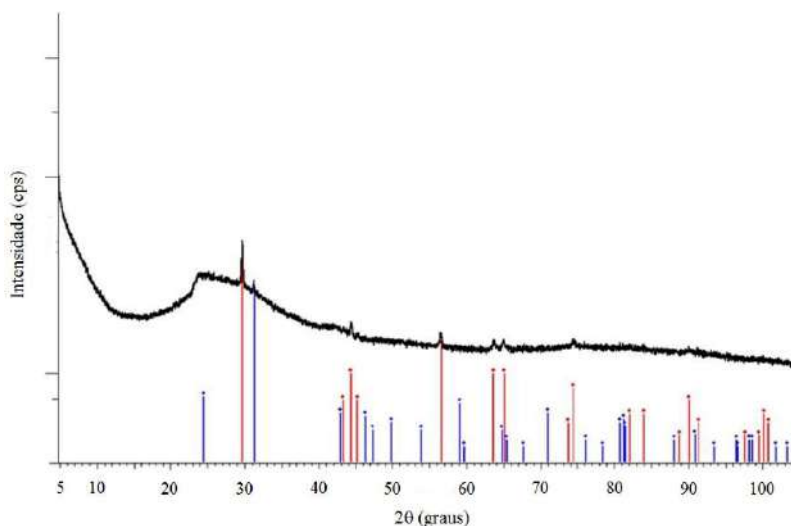


Figura IV-5. Difratoograma de raios X do metacaulim produzido

IV.2. Estudo de moagem e caracterização dos pós produzidos

Estudos de moagem foram realizadas para o quartzo e o metacaulim, com tamanhos na escala micrométrica, para alcançar tamanhos na escala ultrafina e nanométrica, em torno de 80% dos tamanhos das partículas menores que $0,3 \mu\text{m}$ e 6 nm , respectivamente. O objetivo das moagens foi produzir quartzo e metacaulim com tamanhos próximos àqueles das adições minerais comerciais sílica ativa e nanossílica.

IV.2.1. Moagem do quartzo (sílica 325#)

A fim de obter tamanhos ultrafinos com 80% passante (D_{80}) de $0,3 \mu\text{m}$, os parâmetros de operação ensaiadas foram: velocidade de rotação de 300 rpm, com grau de enchimento de (J) 60%, com cargas moedoras de nitreto de silício (Si_3N_4) com diâmetro igual a 5 mm, com percentagem de sólidos de 41,0 (em massa) e tempo de moagem de 480 min. Com longos tempos de moagem a polpa tende a se tornar mais viscosa devido à aglomeração, dificultando a quebra das partículas. Portanto, a aplicação de um reagente dispersante tornou-se indispensável para que se pudesse alcançar os menores tamanhos de partículas, promovendo estabilização eletrostática. Com esse objetivo, foram realizados ensaios de moagem de longa duração (480 minutos) afim de evidenciar o benefício do reagente dispersante. O reagente utilizado foi o hexametáfosfato de sódio (HMPNa). A escolha do reagente dispersante HMPNa foi realizada a partir de ensaios de moagens preliminares, como indicado no Anexo VII.1.

A Figura IV-6 apresenta os resultados da moagem do quartzo, com e sem dispersante HMPNa, na qual é possível observar que tais moagens geraram a mesma distribuição granulométrica, ou seja, 80% do material apresenta um tamanho de partícula menor que 2,5 μm . A partir destes resultados, é possível afirmar que o efeito da aglomeração entre as partículas não foi significativo para as condições ensaiadas (480 minutos de moagem), apesar do agente dispersante ter melhorado a dispersão da polpa. A polpa produzida com 46,4 kg/t de HMPNa resultou em uma maior estabilização da suspensão que a observada para a concentração de 11,6 kg/t. Cabe ressaltar que para o tempo de moagem prolongado (480 min), uma concentração de HMPNa de 46,4 kg/t se mostrou necessária para facilitar o manuseio da polpa e, assim, a operação.

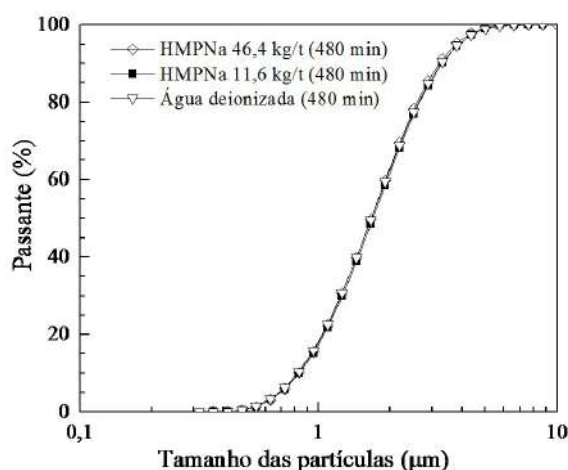


Figura IV-6. Curvas de distribuição granulométrica da amostra de quartzo moído a úmido, % de sólidos 41,0 % (em massa), com enchimento (J) = 60%, frequência de rotações de 300 rpm e corpos moedores de nitreto de silício (5mm)

Apesar da moagem do quartzo ter ocorrido durante 480 minutos, o produto ainda apresentava partículas grossas, sendo necessária a sua otimização. Deste modo, optou-se por moagens sequenciais com diferentes cargas moedoras a fim de combinar as vantagens de cada tipo e tamanho de corpo moedor, considerando a moagem em duas etapas:

Na primeira etapa a moagem foi realizada com corpos moedores de nitreto de silício de 5 mm, grau de enchimento (J) igual a 50% e % de sólidos 30,1% (em massa) durante 120 min com velocidade de rotação de 287 rpm. Esta moagem é ilustrada na Figura IV-7a.

Na segunda etapa, dando continuação à moagem, foram utilizados corpos moedores de Zirconox (ZrO_2 e CeO_2) de 0,5-1,0 mm (Figura IV-7b), grau de enchimento (J) de 50% e

porcentagem de sólidos de 30,1% (m/m) durante 480 minutos com velocidade do moinho de 516,6 rpm (velocidade máxima do moinho atritor). Empregou-se um meio de moagem constituído por água deionizada e reagente dispersante HMPNa, com dosagem de 46,4 kg/t.

A Figura IV-8 apresenta a distribuição granulométrica da moagem sequencial do quartzo. Para esta amostra a análise de tamanhos foi realizada no aparelho Zetasizer Nano, utilizando um índice de refração igual a 1,55 (CYR e TAGNIT-HAMOU, 2001). Com o tempo total de 600 minutos de moagem sequencial, o produto desta redução de partículas obteve como resultado D_{10} igual a 0,42 μm , D_{50} igual a 0,58 μm e D_{80} igual 0,74 μm . Esta redução permitiu um aumento de mais de 160 % (4.266 m^2/kg) da área de superfície específica em relação ao quartzo sem moagem.

A fim de obter quartzo com tamanho de partícula na escala nanométrica, a segunda fase da moagem sequencial foi prolongada por mais duas horas, totalizando 720 minutos de moagem, sendo o produto deste apresentado na Figura IV-8. Observa-se que D_{10} , D_{50} e D_{80} praticamente não variaram em comparação ao quartzo moído por 600 minutos. Portanto, a partir destes resultados, é possível afirmar que o limite de moagem foi alcançado para estas condições operacionais. Isto acontece por duas razões: primeiro, porque as partículas muito finas são mais resistentes e tendem a deformar-se plasticamente, ao invés de se dividir em tamanhos menores; e segundo, ao fato da menor probabilidade de elas serem capturadas pelos corpos moedores. Em outras palavras, a redução de partícula da escala de tamanho ultrafino para nanométrico promoveu um aumento da resistência das partículas e, assim, uma maior demanda de energia, de tal forma que não foi possível a obtenção do quartzo nanométrico. Logo o moinho atritor mostrou-se limitado, mesmo sendo utilizando a máxima velocidade para a moagem nanométrica para este tipo de material. Nestas condições, a moagem manteve o tempo de 120 minutos na primeira fase e 480 minutos para a segunda fase de moagem apenas para obtenção das partículas ultrafinas.

A Figura IV-7c ilustra a adição mineral de quartzo produzido após 600 minutos de cominuição com o reagente dispersante hexametáfosfato de sódio. Após o processo de moagem a úmido por 600 minutos, o quartzo ultrafino foi denominado QZ2.



Figura IV-7. Moagem do quartzo com cargas moedoras de nitreto de silício de 5 mm (Primeira etapa) (a), Separação das cargas moedoras de zirconox da polpa (termino da segunda etapa) (b) e quartzo ultrafina após de 600 minutos de cominuição (c)

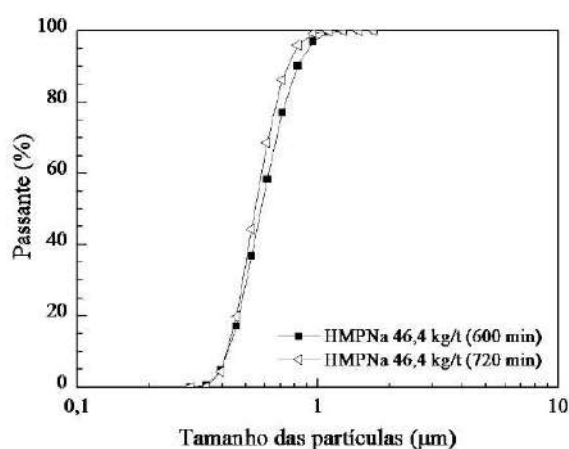


Figura IV-8. Distribuição granulométrica do quartzo seguindo diferentes estratégias (corpos moedores de nitreto de silício de 5mm (1ªetapa) - $ZrO_2(CeO_2)$ de 0,5-1,0 mm (2ªetapa)) de moagem

IV.2.2. Moagem do metacaulim

Para a moagem do metacaulim as condições operacionais foram: velocidade de rotação de 516,6 rpm, com grau de enchimento de (J) 50%, com cargas moedoras de zirconox com diâmetro igual a 0,5 – 1,0 mm, com % de sólidos de 31,0 (em massa) e tempo de moagem de 480 min. O produto gerado por tais condições levaram o metacaulim a um tamanho de 0,3 µm para 80% das partículas.

Observou-se em moagens preliminares que a viscosidade do meio aumenta em contato com água e em tempos curtos de moagem (menor que 20 minutos) como ilustrado na Figura IV-9. Esse comportamento prejudica a eficiência da quebra das partículas na moagem. A utilização de um reagente dispersante para promover a moagem deste

material torna-se, portanto, indispensável. Com a finalidade de avaliar a influência do dispersante no material, ensaios de moagens foram realizados com adição de hexametáfosfato de sódio com concentração de 1,1% (11,2 kg/t). Portanto, é importante evitar condições extremas de viscosidade, ou seja, muito diluídas ou muito viscosas, a fim de evitar um possível prejuízo na eficiência das moagens. Por isso, nestas condições não é recomendado o uso de teores superiores de 11,2 kg/t do HMPNa nas moagens do metacaulim, já que isso poderia tornar a suspensão excessivamente diluída.

Na Figura IV-9 observa-se a boa fluidez apresentada pela polpa do metacaulim com o dispersante após 480 minutos de cominuição, não sofrendo aumento da viscosidade durante este tempo. A fluidez da polpa ainda facilitou a separação da mesma dos corpos moedores. Para esta amostra a análise de tamanhos foi realizada no aparelho Zetasizer Nano, considerando um índice de refração igual a 1,65 (CYR e TAGNIT-HAMOU, 2001). As distribuições granulométricas do produto da moagem do metacaulim com a solução do hexametáfosfato de sódio são ilustradas na Figura IV-10. Observa-se que a distribuição de partículas possui 80% das partículas menores que 0,2 μm , se aproximando dos tamanhos da sílica ativa. A moagem do metacaulim resultou em um aumento de 43% (39.860 m^2/kg) da área de superfície específica em relação a amostra inicial. O produto final após os 480 minutos de moagem ultrafina recebeu o acrônimo de MK2.

Para a obtenção das partículas nanométricas foram ensaiadas moagens com os mesmos parâmetros, apenas incrementado o tempo de moagem por mais duas horas, ou seja, 600 minutos, com o intuito de observar o avanço da quebra das partículas (Figura IV-10). Os resultados indicam um aumento de 19% na intensidade da fragmentação das partículas (D_{80}) em relação ao metacaulim moído por 480 minutos, ou seja, ainda se tem um aumento na redução dos tamanhos de partículas para tempos longos de moagem. No entanto, operar o moinho com a velocidade máxima e com tais parâmetros torna o processo dispendioso, não sendo indicado para moagens nanométricas. Dessa forma, é necessário intensificar a cinética de quebra de partículas para poder reduzir o tempo significativo de moagem.



Figura IV-9. Fotografias do moinho, mostrando a fluidez do material após 20 minutos de moagem sem dispersante (esquerda) e após 480 minutos de moagem utilizando como reagente dispersante o HMPNa (11,2kg/t) (direita)

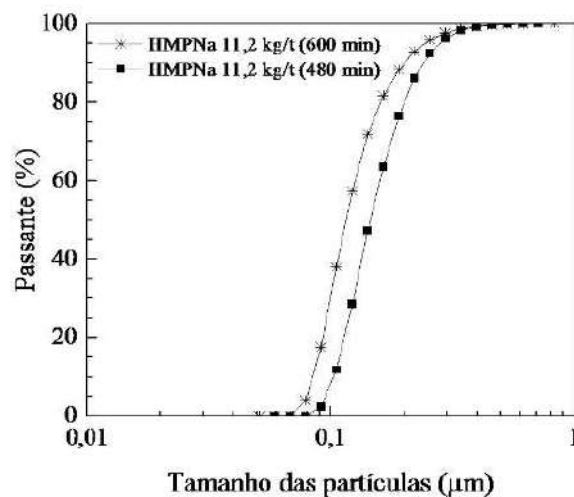


Figura IV-10. Distribuição granulométrica do metacaulim após diferentes tempos de moagem a úmido

IV.2.3. Caracterização dos pós produzidos

Com a finalidade de comparar as distribuições de tamanhos de partículas, na Figura IV-11 são apresentadas as análises granulométricas das adições minerais produzidas pela moagem intensa (QZ2 e MK2), e das adições minerais comerciais (sílica ativa, quartzo, nanossílica e metacaulim). A partir das distribuições granulométricas identificam-se as três escalas distintas de tamanhos: micrométrica, ultrafina e nanométrica dos materiais. Entre os materiais produzidos em laboratório, verifica-se que a moagem do metacaulim

(MK2) gerou distribuição de tamanhos de partículas mais finas que a moagem do quartzo (QZ2). Essa diferença ocorreu devido às diferentes mineralogias de cada adição mineral.

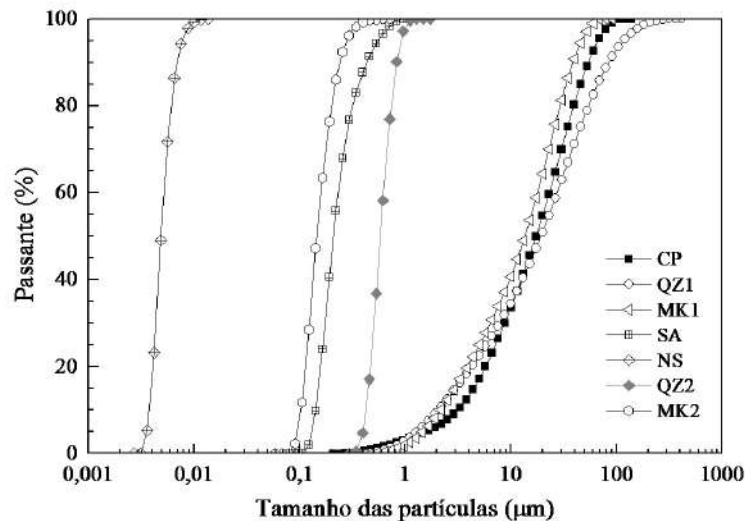


Figura IV-11. Comparação das distribuições granulométricas do CP, QZ1, QZ2, SA, NS, MK1 e MK2

Comparando todas as distribuições granulométricas é possível observar que tais curvas possuem diferentes formatos, o que irá refletir na homogeneidade de tamanhos de cada material. O coeficiente de não uniformidade (Cnu) evidencia essa mudança, sendo obtido com a divisão D_{60}/D_{10} . O quartzo e o metacaulim antes da moagem possuíam um Cnu de 14 e de 9, respectivamente. Após o processo de moagem, ambos as adições minerais passaram a ter um Cnu de 1,47 e de 1,56, respectivamente, caracterizando assim o aumento da uniformidade devido à moagem. Para o cimento, NS e SA o Cnu foi igual a 6,29, 1,25 e 1,50, respectivamente. O material bem graduado é aquele com maior Cnu, o que significa que possui maior presença de diferentes faixas de tamanhos de partículas. Todos os materiais micrométricos apresentaram Cnu maior que o cimento. Um material com distribuição granulométrica que contém partículas de tamanhos muito próximos empacota menos que uma distribuição granulométrica bimodal, como ilustra a Figura IV-12. Os materiais moídos caracterizam-se por apresentar distribuição de tamanho de partículas mais uniformes.

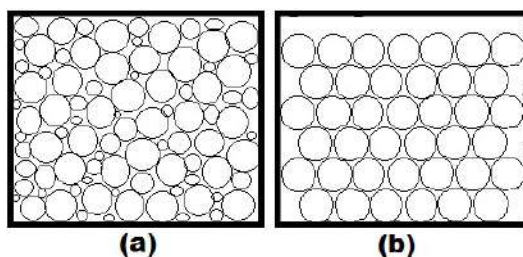


Figura IV-12. Distribuição granulométrica bem graduada (a) e distribuição granulométrica consistindo de um monotamanho (b)

As curvas de TG e DTG das amostras QZ2 e MK2 estão ilustradas na Figura IV-13. Para o quartzo moído (Figura IV-13a) observa-se que as perdas de massa até 100°C são atribuídas à água livre e até 200°C à água de adsorção, sendo observado no pico entre 250°C e 300 °C a decomposição do sal anidro (HMPNa). Para o metacaulim moído (Figura IV-13b) as perdas de massa correspondem à água livre e adsorção, registrados até 150°C.

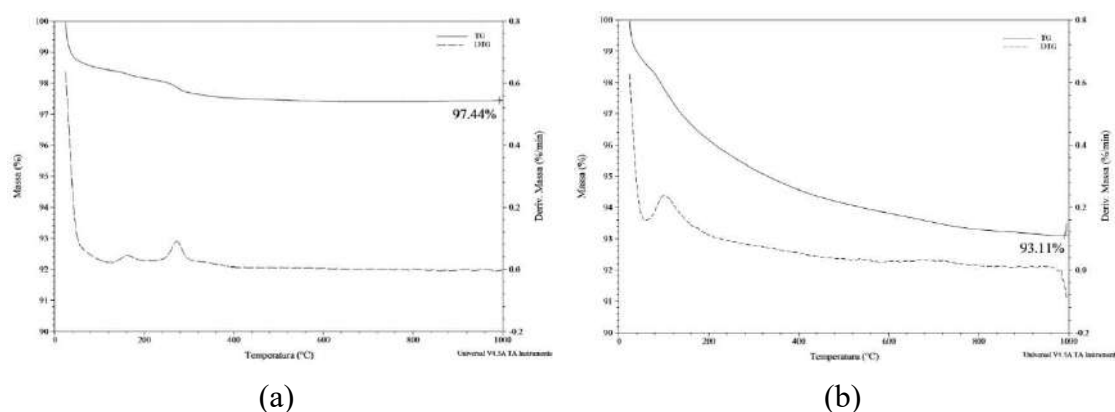


Figura IV-13. TG e DTG das adições minerais moídas QZ2 (a) e MK2 (b)

A Tabela IV-2 contém a composição química e propriedades físicas do QZ2 e MK2. Para o ensaio, as amostras foram previamente secas em estufa a 100°C por 2 horas. Pela análise por fluorescência de raios X foi possível observar que as amostras (QZ2 e MK2) apresentaram um pequeno aumento na quantidade de impurezas, como Na_2O , P_2O_5 e ZrO_2 , em relação às análises realizadas previamente à moagem. Estes aumentos de concentração de Na_2O , P_2O_5 foram devido à presença do aditivo dispersante, enquanto a presença de ZrO_2 foi devido ao desgaste das esferas assim como do jarro e do agitador a tempos prolongados de moagem. Nas moagens de quartzo, a concentração daqueles componentes foi ainda maior em comparação da moagem do metacaulim, em decorrência

da maior dureza do quartzo, responsável pelo maior desgaste dos corpos moedores de Zirconox. Isso, também indica que o metacaulim é moído mais facilmente que o quartzo. A moagem não proporcionou mudanças significativas nos valores de massa específica, embora tenham sido identificados impurezas nas amostras após moídas.

Tabela IV-2. Composição química em termos de óxidos (% em massa) e características físicas do quartzo moído (QZ2) e metacaulim moído (MK2)

Composição química (% em massa)			Propriedades Físicas		
Componentes	QZ2	MK2	Material	QZ2	MK2
Na ₂ O	1,50	0,62	Massa específica (kg/m ³)	2.695	2.581
Al ₂ O ₃	0,10	42,3	Área de superfície específica BET (m ² /kg)	4.266	39.860
SiO ₂	93,8	47,3			
P ₂ O ₅	3,30	1,40	Tamanho de partícula, D ₈₀ (µm)	0,74	0,20
K ₂ O	0,02	0,15	% em massa dos sólidos	21,9	21,2
CaO	0,02	0,05			
Fe ₂ O ₃	0,06	2,30			
ZrO ₂	0,37	0,05			
SO ₃	-	0,03			
SrO	-	0,01			
TiO ₂	-	1,50			
ZnO	-	0,01			
P.F (%)	0,84	4,27			

Na Figura IV-14 e Figura IV-15 são apresentados os difratogramas de raios-X para o QZ2 e MK2, respectivamente. A partir do difratograma do QZ2 observasse o alargamento da base dos picos principalmente, entre 20° e 40°, com a redução do tamanho de partícula. O alargamento dos picos indica que essas fases sofreram alteração na estrutura cristalina e/ou tamanho de cristalito com a moagem. Pelo método de Rietveld, a análise quantitativa dessas fases (Tabela IV-3) indica que não ocorreu amorfização, apesar do processo de moagem reduzir significativamente o tamanho do cristalito, contrário ao que foi relatado em outros estudos (BENEZET *et al.*, 1999; PALANIANDY *et al.*, 2007; FLORES, 2010 e LAND e STEPHAN, 2015). O QZ2 obteve um tamanho de cristalito da ordem de 163 nm para as 10 horas de moagem, e QZ1 de 456 nm. Mesmo tendo muitas pesquisas afirmando o efeito de ativação mecânica na amorfização, devido à intensa ação mecânica

dos corpos moedores sobre as partículas como mencionado no item II.9.2, são comparativamente escassos os relatos nos casos de quartzo e metacaulim. Inclusive, são também escassos estudos de moagem desses materiais usando HMPNa como dispersante.

Os difratogramas de raios-X indicam que o metacaulim sem moagem (MK1) apresenta-se predominantemente no estado amorfo. Essa amostra de metacaulim submetida a tratamento mecânico (moagem a úmido) por 480 min (MK2) mostrou uma redução da intensidade do espectro, ainda que mantendo a característica de material amorfo (Figura IV-15). Pela análise quantitativa (Tabela IV-3), a amostra MK2 apresenta aumento na quantidade de material amorfo de 12,9%. Não foi visualizado nos difratogramas a presença do HMPNa nas amostras, possivelmente devido a reduzida quantidade como demonstrado nas análises químicas.

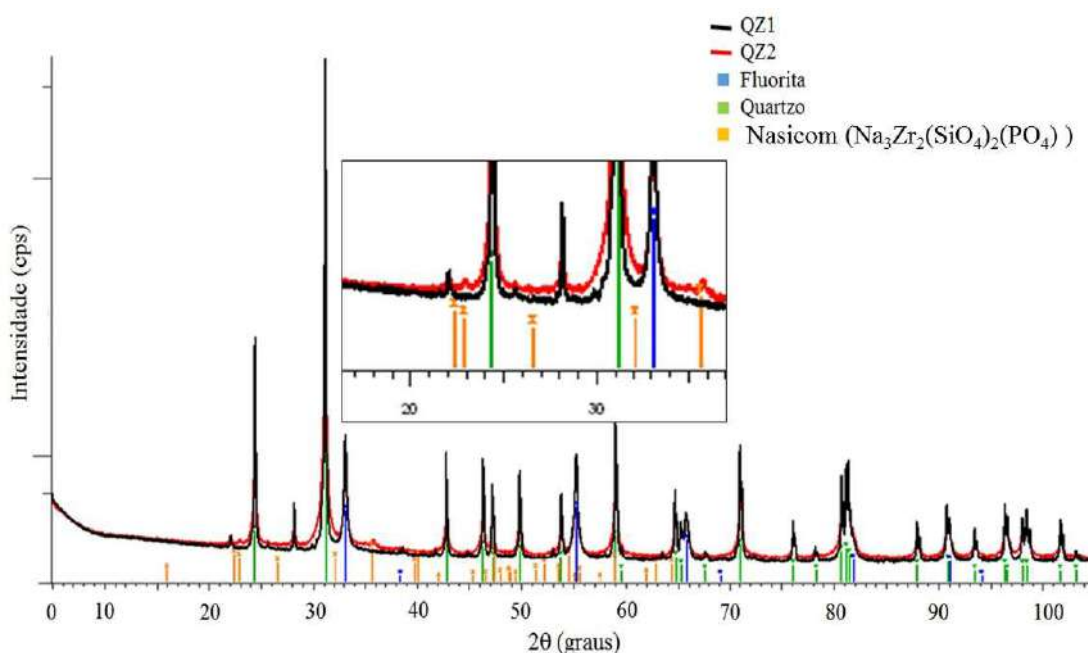
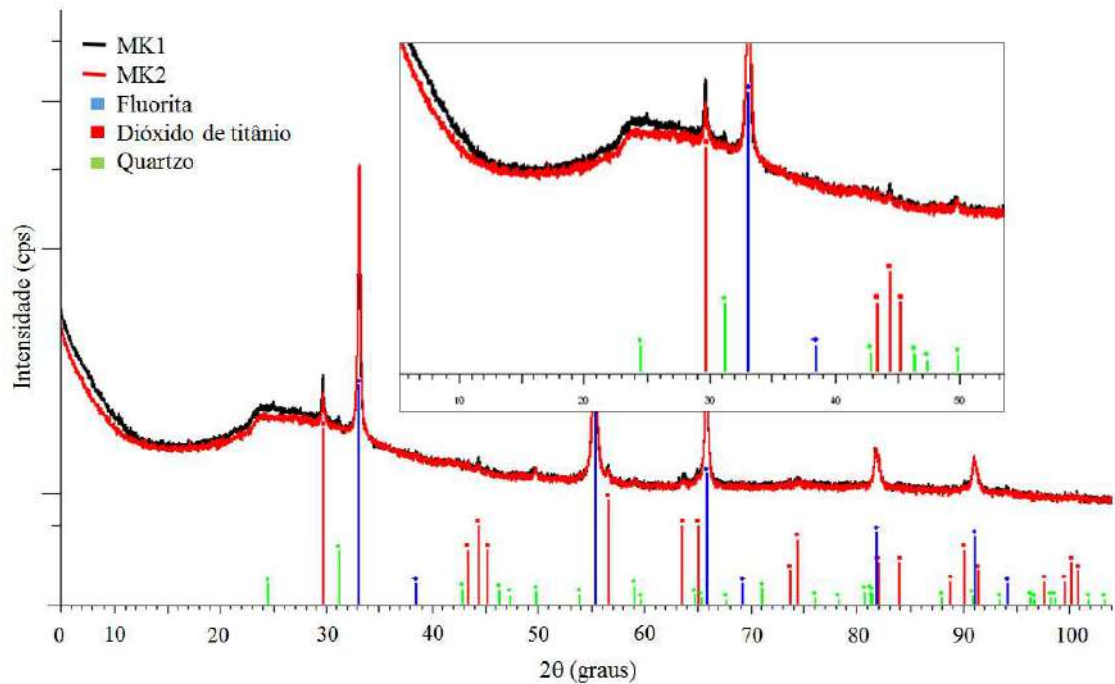


Figura IV-14. Difrátogramas de raios – X do quartzo QZ1 e submetido a 600 min de moagem a úmida (QZ2)

Tabela IV-3. Composição mineralógica quantitativa

Mineralogia	Materiais			
	QZ1	QZ2	MK1	MK2
Quartzo	100,0	99,0	13,9	1,1
Nasicom*	0	1,0	0	0
Anatase	0	0	1,6	1,5
Amorfos	0	0	84,5	97,4

* $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$



(b)

Figura IV-15. Difratomogramas de raios – X metacaulim (MK1) e por moagem a úmida em moinho atritor por 480 min (MK2)

IV.3. Efeito do tamanho de partículas no comportamento de pastas de cimento

IV.3.1. Características das pastas no estado fresco e propriedades físicas

A Tabela IV-4 apresenta os valores de tensão de cisalhamento obtidos com a variação da taxa de deformação para as pastas P-REF, P-QZ1, P-MK1, P-QZ2, P-MK2, P-SA e P-NS e as porcentagens de superplastificante adicionado, todas trabalhadas na temperatura de 27°C. A partir dos resultados apresentados na Tabela IV-4 foram realizados ajustes lineares para cada pasta, utilizando o Modelo de Bingham (Figura IV-16), como descrito no item III.3.3.2, o qual demonstrou-se apropriado para a modelagem dos resultados. Assim, foi possível determinar os resultados dos limites de escoamento e viscosidade plástica das pastas estudadas.

Tabela IV-4. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação nas pastas com adições minerais

Taxa de deformação (s ⁻¹)	Tensão de cisalhamento (Pa) - média						
	P-REF	P-QZ1	P-MK1	P-QZ2	P-MK2	P-SA	P-NS
511	72,39	64,90	68,47	73,24	34,50	78,69	106,80
340	59,62	54,42	55,36	63,02	54,68	67,11	83,55
170	47,35	41,14	42,41	50,42	42,07	54,00	60,55
Teor de SP % (sól. de SP/sól. total)	0,021	0,018	0,06	0,005	0,05	0,027	0,573

Observa-se na Figura IV-16 as variações das propriedades reológicas médias das pastas com 2,5% das adições minerais, onde é possível notar o acréscimo da tensão de cisalhamento para as pastas com a presença de NS, SA e QZ2 e decréscimo das tensões de cisalhamento das pastas com QZ1, MK1 e MK2 em comparação à pasta de referência. O acréscimo ocorrido nas pastas P-SA, P-NS e P-QZ2 é devido ao aumento da área superficial das adições minerais (SA, NS e QZ2) que retêm parte da água da mistura e diminui a água que facilita o rolamento entre as partículas, com isso a distância entre elas torna-se menor, o que gera maiores valores de tensão de escoamento devido ao maior atrito superficial. Este comportamento de fluxo se tornou mais intenso quando a NS foi incorporada na pasta.

Também se nota que os teores de SP aumentaram para os materiais, MK1, MK2 e NS em comparação à pasta sem adição mineral. Esse aumento foi mais representativo para a NS, causado pelo aumento da área de superfície, em concordância com QING *et al.* 2007 e SENFF *et al.* (2009). No entanto, TRISTÃO (2005) relaciona, também, a rugosidade dos grãos com o consumo de água de amassamento (trabalhabilidade).

Comparando as pastas com as adições de origem (MK1 e QZ1) e os produzidos (QZ2 e MK2), estes últimos sofreram leve diminuição do teor de SP, cuja influência deriva do HMPNa, o qual também provê um aumento da dispersão na mistura. O fato da SA e QZ1 demandar similar teor de SP, em relação ao usado na pasta de referência P-REF, se deve ao baixo teor de substituição de 2,5% do cimento Portland. Isso pode ser, também, explicado pelo formato arredondado das partículas, gerando menor atrito, para o caso da SA. Além disso, segundo DE AZEVEDO (2002), o teor de carbono livre influencia a

absorção do superplastificante, podendo assim afetar a trabalhabilidade. Neste trabalho, não foi possível determinar o teor de carbono livre, devido a limitações experimentais, entretanto o teor de carbono total foi medido. Com base no baixo teor de carbono total (2,5%) e o intervalo de tolerância utilizado para a medida da trabalhabilidade, não foi possível notar qualquer efeito desse tipo.

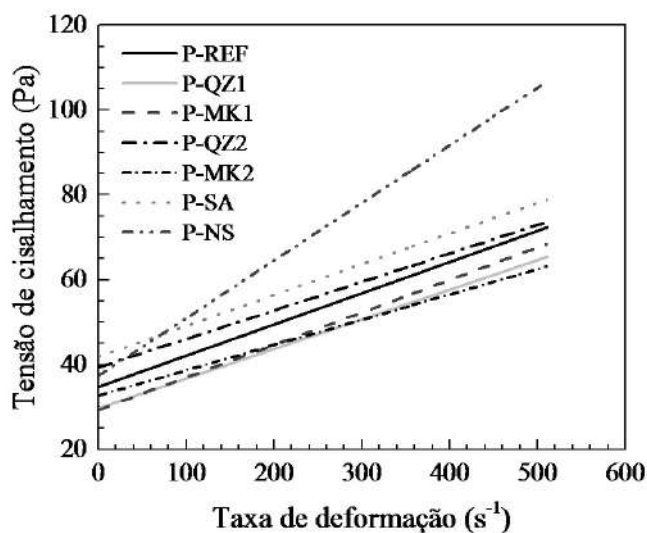


Figura IV-16. Curvas tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação das pastas P-REF, P-QZ1, P-MK1, P-SA, P-NS, P-QZ2 e P-MK2

A Figura IV-17 apresenta os valores de limite de escoamento e viscosidade plástica obtidos para as pastas trabalhadas na temperatura de 27°C. Os valores médios e os coeficientes de variação (CV) do limite de escoamento, viscosidade plástica, força gel inicial e força gel final para as pastas são apresentados na Tabela IV-5.

Os resultados indicam que as misturas P-QZ1, P-QZ2, P-MK1 e P-SA não apresentam mudanças significativas entre as viscosidades plásticas com a P-REF, quando são utilizadas dosagens diferentes de superplastificante para atingir a consistência especificada (110 ± 10) mm. O uso de NS proporcionou o acréscimo da viscosidade plástica de 85 % em relação à P-REF, sendo o parâmetro reológico mais afetado. O MK2, proporcionou uma queda da viscosidade plástica de 20 % do valor obtido pela P-REF.

Os valores de limite de escoamento das pastas em ordem crescente são P-MK1 = P-QZ1, P-MK2, P-REF, P-NS, P-QZ2 e, com valor máximo de 41,9 Pa, P-SA. Apesar da pasta P-NS ter sido formulada com a adição mineral mais fina, ela apresentou menor

incremento do limite de escoamento entre as pastas P-SA e P-QZ2, o que é explicado pelo teor de superplastificante empregado.

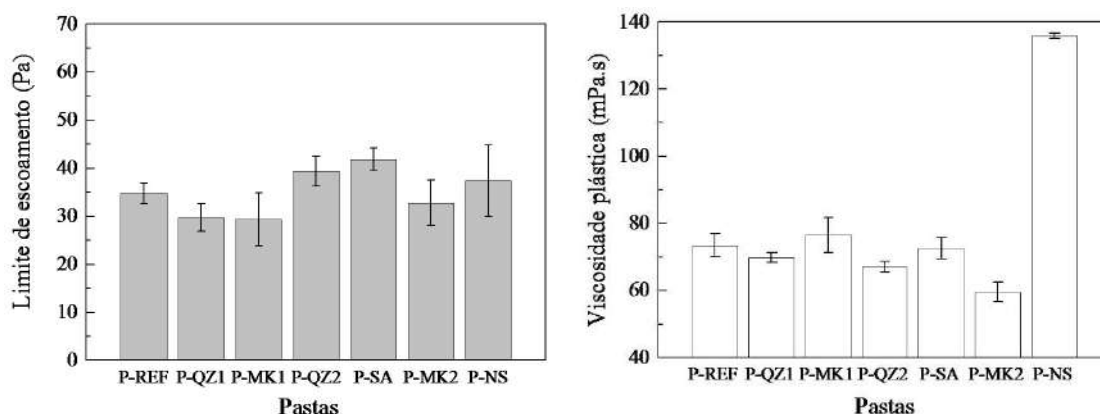


Figura IV-17. Limite de escoamento (a) e viscosidade plástica (b) das pastas com e sem adição mineral

A Tabela IV-5 apresenta os valores médios de gel inicial (G_i) e gel final (G_f) e seus respectivos coeficientes de variação das pastas. Para a pasta com NS foi observado um aumento considerável no valor da força gel inicial igual a 36,0 Pa em comparação à P-REF, que foi de 9,5 Pa. Além de se mostrar viscosa, essa pasta também apresentou gelificação ao longo do ensaio, como pode ser observado na Figura IV-18. Também a Figura IV-18 apresenta a característica da pasta de referência ao finalizar o ensaio de reologia sem presença de gelificação. Para as outras pastas, o gel inicial foi, em média, aproximadamente 65 % menor do que a pasta com a NS, a exceção da P-QZ1. No entanto apresentaram uma maior força gel inicial em relação a P-REF. Já a pasta P-QZ1 manteve o valor da P-REF.

Além disso, a força gel final para a mistura P-NS, não foi determinado pois o valor de deflexão do ensaio foi superior a 300° . No caso das pastas P-MK2, P-SA e P-QZ2 foram registrados aumentos da força gel final. Verificou-se ainda um aumento substancial da força gel final de 146% para a pasta com SA, entretanto, as pastas QZ1 e MK1 obtiveram uma redução de 13% e 10% desse parâmetro em relação à P-REF.

Tabela IV-5. Limite de escoamento e viscosidade plástica das pastas com adição mineral (QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS) e a referência (coeficiente de variação percentual entre parênteses)

Pastas	Teor de SP % (sól. de SP/sól. total)	Limite de escoamento (Pa)	Viscosidade plástica (mPa.s)	Gel inicial (Pa)	Gel final (Pa)
P-REF	0,021	34,75 (2,25)	73,54 (3,53)	9,54 (8,18)	11,07 (5,33)
P-QZ1	0,018	29,72 (2,84)	69,79 (1,52)	9,71 (7,44)	12,52 (2,89)
P-MK1	0,060	29,35 (5,64)	76,55 (5,19)	11,75 (7,53)	12,26 (8,33)
P-QZ2	0,005	39,40 (3,06)	67,04 (1,58)	12,95 (8,37)	20,44 (8,84)
P-MK2	0,050	32,76 (4,69)	59,54 (2,91)	14,82 (3,45)	16,86 (13,21)
P-SA	0,027	41,90 (2,26)	72,54 (3,16)	14,48 (2,04)	27,25 (5,73)
P-NS	0,573	37,39 (7,41)	135,83 (7,41)	36,03 (21,06)	ND

ND não determinado



Figura IV-18. Pasta sem presença de anel de gelificação (P-REF) (esquerda) e com o anel de gelificação (P-NS) (direita)

Para complementar a avaliação das pastas, estas foram submetidas ao ensaio de água livre. A variação do teor de fluido, ou água livre, em função das adições minerais nas pastas e em função de seus respectivos tamanhos (D_{80}) são ilustradas na Figura IV-19. Tais resultados permitem estimar a suscetibilidade das pastas em ter seu volume total efetivo reduzido em um curto período (duas horas). Os ensaios de água livre foram realizados sem réplicas, não sendo possível comparar, estatisticamente, os diferentes resultados encontrados. Apesar disso é possível realizamos algumas considerações sobre tais resultados.

Em geral, observa-se uma diminuição da quantidade de água sobrenadante nas pastas contendo as adições minerais produzidas e comerciais em comparação à P-REF (0,88%).

A pasta P-NS não apresentou a fase sobrenadante, durante o ensaio, o que é uma característica muito interessante, para a utilização desta em uma pasta muito fluida, que apresentam alta tendência a segregação. Essa redução da água livre ocorre porque o uso de materiais com área superficial específica superior à do cimento, em pastas, faz com que a mesma apresente uma maior área “molhável” em relação a uma pasta convencional, por conseguinte, as pastas terão um maior volume total efetivo reduzido.

As pastas P-MK2 e P-MK1 obtiveram teores de água livre de 0,36 e 0,32%, respectivamente. Já as pastas com QZ2 e QZ1 obtiveram 0,4 e 0,6 %, respectivamente. A pasta P-SA apresentou um teor de água livre de 0,28%. Possivelmente, a presença do HMPNa e do SP é responsável pelo resultado do teor de água livre das P-MK2 e P-QZ2, entretanto, é necessário a realização de réplicas para que seja possível determinar a significância dos resultados.

Portanto, o resultado de água livre do grupo de adições minerais micrométricos é possivelmente influenciado pelas características dos materiais. Já o grupo dos materiais ultrafinos sofre influência dos tamanhos e das características originais dos materiais, apesar de que, devido à presença de HMPNa, tais efeitos foram amortecidos. A atuação das nanopartículas ocorreu principalmente pelos tamanhos muito reduzidos das partículas. O teor de substituição de 2,5 % pelas adições minerais promoveu a redução de água livre em todas as pastas. Os resultados de fluido livre estão em consonância com os resultados das propriedades reológicas, mostrando um aumento da água livre quando o efeito de dispersão foi predominante, e redução da água livre quando o aumento da força gel foi predominante.

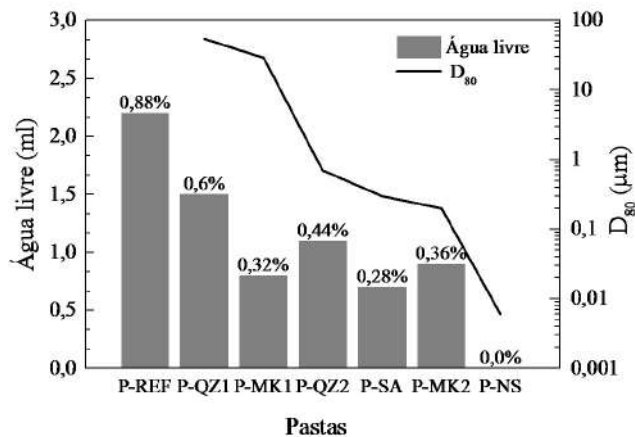


Figura IV-19. Teor de água livre de cada pasta, e em função dos tamanhos de partículas D₈₀ das adições minerais incorporados

Também é importante avaliar a segregação de sólidos das pastas, através dos ensaios de estabilidade. Para considerar a pasta estável é necessário que a diferença entre massas específicas de fundo e topo ($\Delta ME_{T,F}$) seja $\leq 0,06 \text{ g/cm}^3$ e com um rebaixamento $< 5 \text{ mm}$. Os ensaios de estabilidade das misturas foram realizados em três corpos-de-prova por mistura. Os resultados médios obtidos para o rebaixamento do topo, as massas específicas do topo (ME_{TOPO}) e do fundo (ME_{FUNDO}), suas diferenças entre as massas específicas de fundo e topo ($\Delta ME_{T,F}$), bem como os respectivos coeficientes de variação (CV) das pastas ensaiadas após cura em 27°C (80°F), estão apresentadas na Tabela IV-6.

Tabela IV-6. Resultados da massa específica das pastas P-REF, P-QZ1, P-MK1, P-QZ2, P-MK2, P-SA e P-NS (27°C)

Pastas	Rebaixamento (mm)	ME_{TOPO} (g/cm^3)	CV (%)	ME_{FUNDO} (g/cm^3)	CV (%)	$\Delta ME_{T,F}$ (g/cm^3)
P-REF	2,27	1,998	1,29	2,009	1,42	0,011
P-QZ1	1,67	1,970	1,11	2,003	1,09	0,033
P-MK1	1,00	1,975	1,06	1,988	1,20	0,012
P-QZ2	1,33	1,980	1,10	1,998	1,11	0,019
P-SA	0,00	1,981	0,59	1,985	0,68	0,004
P-MK2	0,00	1,972	1,31	1,986	1,40	0,014
P-NS	0,00	1,999	0,18	2,001	0,17	0,002

Na Figura IV-20 encontram-se ilustrados todos os corpos-de-prova ensaiados. Com a incorporação das adições minerais os corpos-de-prova diminuíram o rebaixamento do topo obtido pela referência, inclusive com a redução do tamanho das partículas esses valores diminuíram de forma gradual, de maneira que houve um aumento da manutenção das partículas em suspensão durante a consolidação do corpo-de-prova. Também pode-se constatar que todas as pastas apresentaram massas específicas de fundo um pouco maiores que às de topo em 0,8 %, em média, indicando uma incipiente segregação, com a exceção da NS e SA, que foram praticamente iguais. O QZ1 apresentou a maior diferença entre o topo e o fundo, $0,033 \text{ g/cm}^3$, demonstrando aumento na segregação. Contudo, os valores ainda assim são menores que o estabelecido como limite aceitável em pastas para cimentação de poços de petróleo. Então, todas as pastas se mostraram estáveis com o teor do SP utilizado e inclusive as pastas contendo HMPNa, como ilustrado na Figura IV-21a e na Figura IV-21b.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

Figura IV-20. Rebaixamento do topo das amostras em cura a 27°C (a) P-QZ1, (b) P-QZ2, (c) P-MK1, (d) P-MK2, (e) P-SA, (f) P-NS e (g) P-REF

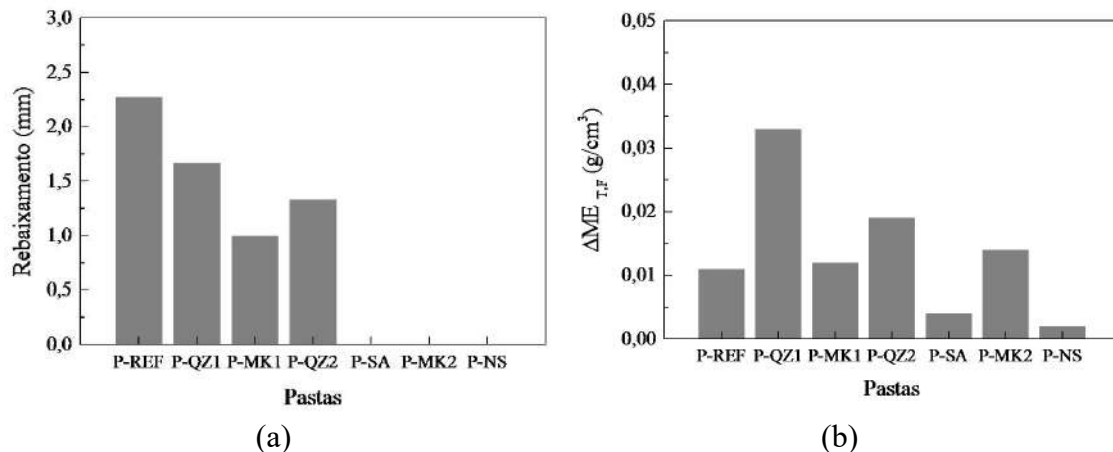


Figura IV-21. Rebaixamento de topo (a) e variação da massa específica (b) de pastas com os diferentes adições minerais

Uma outra característica interessante que foi avaliada é a massa específica aparente ensaiada no estado fluido. Na Tabela IV-7 são apresentados os resultados médios obtidos para a massa específica aparente, bem como os respectivos coeficientes de variação das pastas e a massa específica de cada material. Este ensaio determina a característica da pasta para uma determinada aplicação da mesma na cimentação de poços de petróleo.

Os resultados indicam um decréscimo na massa específica da pasta com a incorporação dos aditivos minerais micrométricos de quartzo e metacaulim, sendo 1,6% menor do que a pasta de referência. As adições minerais ultrafinas obtiveram uma redução de 0,5% e 1,0% em relação a P-REF. Uma explicação para os baixos valores das massas específicas das pastas é a incorporação de ar durante a produção das mesmas, observado durante sua preparação. Já na preparação da P-NS não foi observada tal incorporação, resultando em um pequeno aumento desta propriedade. Além disso, estas pastas caracterizam-se por serem pesadas apresentando massas específicas maiores a $1,92 g/cm^3$ (MIRANDA, 2008).

Tabela IV-7. Massa específica aparente das pastas e das adições minerais e do cimento

Massa específica aparente	Pastas						
	P-REF	P-QZ1	P-MK1	P-QZ2	P-SA	P-MK2	P-NS
g/cm ³	1,945	1,920	1,914	1,935	1,926	1,923	1,959
CV (%)	0,36	0,31	0,22	0,44	0,17	0,36	0,29
Massa específica (g/cm ³)	Materiais						
	CP	QZ1	MK1	QZ2	SA	MK2	NS
	3,234	2,675	2,657	2,695	2,322	2,581	2,524

IV.3.2. Estudo da hidratação das pastas

IV.3.2.1. Estudo da cinética de hidratação por calorimetria isotérmica e ultrassom

Na Figura IV-22a são apresentadas as curvas de fluxo de calor das pastas com incorporação de 2,5% das partículas micrométricas (QZ1 e MK1) e P-REF até 168 horas de ensaio. Nos períodos de indução e de aceleração, as pastas P-QZ1 e P-MK1 mostraram pequenas diferenças em relação à pasta de referência, isso devido ao baixo teor de substituição do cimento pelas adições minerais. Ao final do período de aceleração observa-se o pico 1, correspondente ao valor máximo de reação do C₃S e à precipitação do CH (pico1), o qual demonstram pequenos aumentos de 3,7 e 2,5 % deste pico 1 para as pastas P-MK1 e P-QZ1, respectivamente, em relação à pasta de referência como indicado na Tabela IV-8.

Após o pico do calor da hidratação, ocorre o surgimento de um ressalto, associado à formação de mais etringita. Este pico 2, apareceu 26 min mais cedo para a P-MK1 e mais intenso que as pastas P-QZ1 e P-REF. Nota-se também o aparecimento de um suave ressalto (pico 3) relacionado à transformação da etringita em monossulfoaluminato, AF_m, com aproximadamente 40 h de ensaio para as pastas P-MK1, P-QZ1 e P-REF.

Na Figura IV-22b são apresentadas as curvas de calor acumulado das pastas no período de 7 dias de ensaio. A pasta de referência apresentou o calor acumulado de 304,5 J/g de cimento e, nas pastas P-QZ1 e P-MK1, o calor total acumulado foi de 317,0 e 325,6 J/g de cimento, respectivamente.

O efeito do QZ1 na mistura evidenciou um comportamento próximo ao da P-REF, pois a adição se trata de uma sílica inerte (cristalina) sem nenhuma reatividade e com distribuição granulométrica muito semelhante à do cimento. LAWRENCE *et al.* (2003) e RAHHAL *et al.* (2005) explicam que os efeitos na hidratação do cimento com materiais cristalinos podem ser expressivos ou não, dependendo da distribuição granulométrica, do teor de substituição na mistura e da composição química do cimento. Com um teor de substituição de 30% do cimento pelo quartzo (*filler*), LOTHENBACH *et al.* (2011) não observaram nenhum impacto sobre a curva de evolução do calor durante o período de aceleração. No entanto, o período de aceleração foi estendido, causado pelo efeito de diluição do cimento, proporcionando um espaço adicional para o crescimento do CSH. O comportamento da MK1 foi um pouco diferenciado nos picos de hidratação (pico 1) e na transformação da etringita (pico 2) e no pico 3, o que pode ser uma consequência da área de superfície e da reatividade do material caracterizando-se por ser uma pozolana do tipo alumino-silicato.

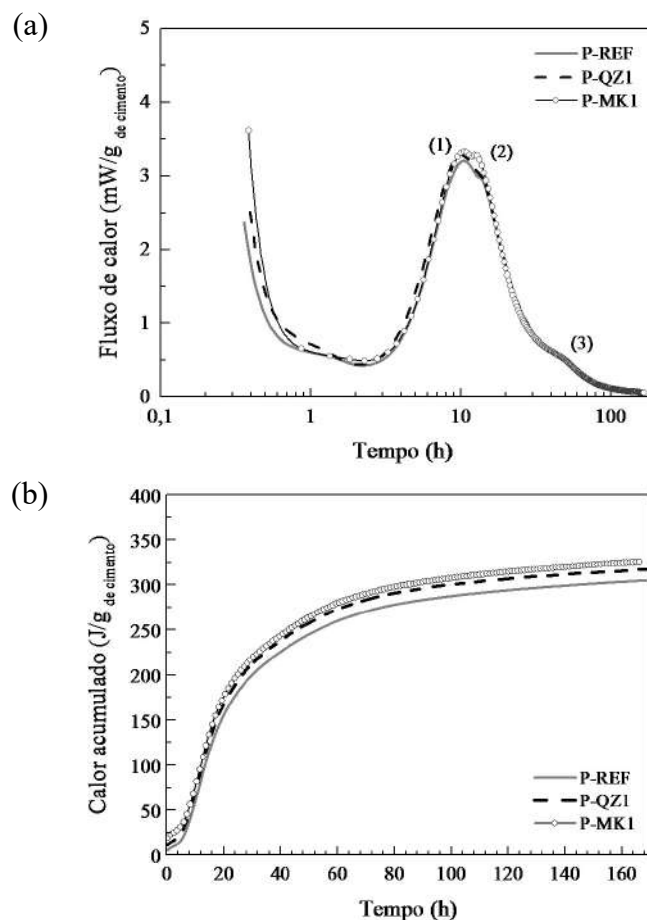


Figura IV-22. Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com QZ1 e MK1: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b)

Na Figura IV-23a são apresentadas as curvas de fluxo de calor da pasta de referência e as pastas com adições minerais ultrafinos pozolânicos e cristalinos. A moagem ultrafina do quartzo e do metacaulim promoveu um aumento do período de indução em 2,7 h e 0,8 h, respectivamente. Esse efeito está associado a presença de hexametáfosfato de sódio, que foi utilizado na moagem ultrafina dos materiais. Este efeito foi mais pronunciado em pastas contendo o quartzo moído (QZ2), devido ao elevado teor utilizado do dispersante (46,4 kg/t) em comparação ao utilizado na pasta com metacaulim moído (11,2 kg/t). GARCIA *et al.* (2007) explicam que o íon fosfato forma sais insolúveis com o cálcio e, assim, diminui a concentração do íon Ca^{+2} na solução. Além disso, esses sais insolúveis podem se formar na superfície da partícula de cimento criando uma barreira para o desenvolvimento da reação de hidratação. ROCHA (2015) avaliou as curvas de calorimetria de pastas de cimento com NaCl em diferentes teores. Tais pastas exibiram um incremento no período de indução à medida que o teor de NaCl foi aumentado. O autor explicou que íons de Na^+ na solução são adsorvidos nos grupos, carregados negativamente, por exemplo, pelas superfícies das partículas de cimento que são compostas de grupo silanol ($-\text{Si}-\text{OH}^-$) tornando-as positivas, e assim aumentando a repulsão entre os grãos e retardando a hidratação por dificultar a aproximação das moléculas de água. Por outro lado, JIANGUO *et al.* (2014) mencionam que os íons de Na^+ torna o ambiente alcalino ao formar NaOH, podendo o íon ainda ser adsorvido na estrutura do AF_m e C-S-H gel.

A sílica ativa reduziu em 25 minutos o período de indução, em comparação à P-REF, propiciando uma sensível aceleração no início das reações. No período de aceleração, as pastas P-SA, P-QZ2 e P-MK2 não mostraram aumento da taxa da aceleração da reação de hidratação de C_3S . No entanto, o máximo fluxo de calor de hidratação (pico 1) foi atingido primeiro com 9,9 h de teste pelo uso da SA. Para as demais, o tempo de ocorrência do pico 1, foram 15,9 h (P-QZ2) e 11,7 h (P-MK2), sendo estendidos pela influência do HMPNa. Os maiores valores do máximo fluxo de calor de hidratação do C_3S (pico 1) foram obtidos para a pasta P-MK2 (3,54 mW/g de cimento), pasta com SA (3,34 mW/g de cimento), QZ2 (3,14 mW/g de cimento) e P-REF (3,21 mW/g de cimento).

O pico 2, identificado em todas as pastas de calorimetria, está associado à retomada da reação do aluminato tricálcico, após o esgotamento do sulfato de cálcio dihidratado. A intensidade do pico 2 é maior para as pastas contendo as adições minerais moídas (QZ2

e MK2), o que indica uma maior formação de etringita. Já para a P-SA o pico 2 foi menor. Este aumento de calor no pico 2 é claramente evidenciado no metacaulim devido às reações químicas (SiO_2 e Al_2O_3) e outros produtos formados que ainda são discutidos (BOHÁC *et al.*, 2014). Também, os autores afirmam que o efeito de nucleação das partículas pode interferir de maneira acentuada na hidratação dos aluminatos (pico 2) e que um impacto mais significativo pode ser observado na hidratação dos aluminatos do que nos silicatos, podendo ser observado em curvas de calorimetria de pastas de cimento com alguns tipos de filler (LOTHENBACH *et al.*, 2011). Após 30 h de hidratação também foi observado o aparecimento de pico relacionado à transformação de fases de AF_m (pico 3), para ambas amostras (MK2 e QZ2) mais intenso em relação a QZ1 e MK1. Logo em seguida, a liberação de calor decresceu a níveis cada vez mais baixos, reduzindo a velocidade da reação para todas as pastas.

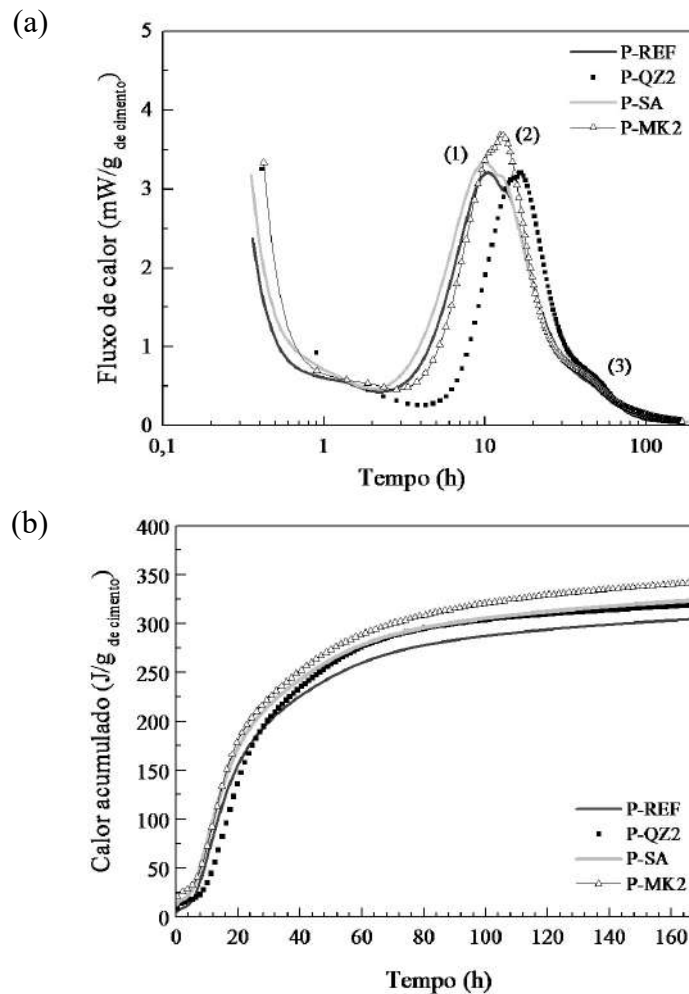


Figura IV-23. Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com QZ2, SA e MK2: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b)

Nota-se que as curvas de calor acumulado da hidratação do cimento aumentaram pelo uso das adições minerais ultrafinas (Figura IV-23b), durante os 7 dias de ensaio, em 12,2%, 4,7% e 6,3% para as amostras com MK2, QZ2 e SA, respectivamente.

Apesar da SA apresentar uma estrutura amorfa e elevada área de superfície específica (14,4 m²/g), a mesma não apresentou uma diferença expressiva no perfil do fluxo de calor comparada à P-REF, apesar dela ter antecipado o período de aceleração. THOMAS *et al.* (2009) encontraram um resultado semelhante quando utilizaram 2% de SA e, quando eles utilizaram um maior teor de SA (10%), obtiveram um fluxo de calor máximo, incrementando a aceleração da hidratação e reduzindo o período de indução. RAHHAL *et al.* (2009), LOTHENBACH *et al.* (2011) e ROSSEN *et al.* (2015) expressaram que a aceleração poderia ser alcançada utilizando teores maiores a 10% até 45%. Adicionalmente, MITCHELL *et al.*, 1998 *apud* NITA e JOHN (2007) explicam que as partículas de sílica ativa apresentam tendência de aglomerar quando misturadas com o cimento Portland, devido à ação das forças eletrostáticas. Portanto, a sílica aglomerada irá interferir na velocidade em que acontece a reação pozolânica, já que uma camada de C-S-H formada pela reação pozolânica pode se depositar na superfície da partícula de sílica aglomerada, bloqueando a continuidade da reação. No entanto, partículas de sílica ativa podem agir como ponto de nucleação e que aceleram a reação de hidratação de cimento Portland. Neste trabalho tais efeitos foram reduzidos para a SA, nas condições apresentadas e também, devido ao baixo teor de substituição.

Por outro lado, a influência da segunda pozolana (MK2) na pasta promoveu um aumento no calor de hidratação em todos os picos. Isto ocorreu devido à contribuição da moagem ultrafina no material, que aumentou a área superficial em 43%, proporcionando uma elevada reatividade. Além disso, por estar em uma fase bem dispersa, a pasta obteve um aumento dos efeitos de nucleação e pozolânico, contribuindo para o aumento de produtos de hidratação. Em resumo, o efeito principal que contribui é o efeito de nucleação promovido pelas partículas reduzidas, o que corrobora com o estudo realizado por LOTHENBACH *et al.* (2011) com diferentes materiais.

A partir dos ensaios foi observado que os efeitos do HMPNa na hidratação dependem do teor utilizado, como observado nas curvas calorimétricas das pastas P-QZ2 e P-MK2. Esses efeitos podem ser considerados diretamente proporcionais à quantidade do HMPNa, ou seja, uma maior quantidade o HMPNa produz maior retardo na cinética da hidratação como visto na P-QZ2, e para uma menor quantidade de HMPNa os efeitos são

reduzidos, como observado na pasta P-MK2. Logo, a contribuição da moagem ultrafina para o QZ2, foi mascarada pelo teor elevado de reativo dispersante.

As curvas de fluxo de calor da pasta de referência e da pasta com adição mineral nanométrico comercial (NS) são apresentadas na Figura IV-24a. No período de indução, as pastas com NS liberaram mais calor durante as primeiras horas do processo de hidratação que o registrado na pasta de referência. O aumento do calor de hidratação está principalmente associado à área de superfície das NS. Como consequência disso, SINGH *et al.* (2013) explica que o efeito de nucleação está associado a uma redução no período de indução, o que não foi observado para a P-NS devido à alta dosagem de superplastificante, resultando em um retardo da hidratação de 10 minutos.

Diversos autores (SAKAI *et al.*, 2006; BYUNG-WAN *et al.*, 2007; DE CASTRO e PANDOLFELLI, 2009; COLLODETTI *et al.*, 2011 e SILER *et al.*, 2012) constataram o efeito de retardo do superplastificante em diferentes misturas em idades precoces e que, conseqüentemente, retardou o crescimento dos produtos de hidratação do cimento. Esse retardo acontece pelo consumo dos íons Ca^{2+} , liberados na reação de hidratação, pelo SP até que o aditivo perca sua eficiência e pela redução da taxa de dissolução do cimento anidro, por meio da formação de camadas adsorvidas na superfície das partículas do cimento, dificultando a aproximação das moléculas de água (GARCIA *et al.*, 2007). Em comparação à preparação de outras pastas, a pasta com NS demandou uma maior dosagem de superplastificante para que o mesmo índice de trabalhabilidade fosse alcançado, já que a NS possui uma elevada área superficial (188.000 m^2/kg), corroborando com o estudo realizado por SENFF *et al.* (2012).

Segundo BERRA *et al.* (2012), a sequência da preparação também pode contribuir na redução da reatividade da NS. A mistura dos líquidos (a água, o superplastificante e a nanossílica) é inapropriado devido a redução da reatividade da NS, como consequência da interação instantânea entre o superplastificante e a nanossílica. Entretanto, a incorporação de NS propiciou um incremento na taxa de aceleração da hidratação significativa da pasta após o período de indução, como indica a Figura IV-24a. Neste caso o máximo fluxo de calor foi alcançado após 8,7 h da mistura dos materiais, sendo 4,5 mW/g de cimento (pico 1). De acordo com THOMAS *et al.* (2009) e LAND e STEPHAN, (2012 e 2015), essa aceleração do processo de hidratação e o máximo fluxo de calor ocorreu devido à grande área superficial das nanopartículas que atuam como sítios de nucleação quando o tamanho da partícula descrese e/ou devido ao consumo de CH

(reatividade pozolânica), pela elevada reatividade da NS. O efeito de nucleação e/ou consumo de CH causado pela NS antecipou a formação de etringita (pico 2). Além disso, a nanossílica promoveu ausência do pico referente a AF_m, no período de desaceleração, e após de 40 horas de teste as curvas das pastas P-NS e P-REF ficaram próximas entre si, caracterizada pelo baixo calor de hidratação.

O calor total liberado registrado da pasta P-NS, superou em 10% ao determinado na pasta P-REF, durante os 7 dias de hidratação (Figura IV-24b). Isso é um indicativo de aumento das fases hidratadas geradas pela NS. Em geral, as nanopartículas de sílica atuam como sítios de nucleação para acelerar a hidratação, devido à elevada área superficial (188.000 m²/kg) e, portanto, o calor de alta taxa da reação de hidratação foi também mais elevado e antecipado em relação a pasta P-REF. Pela ausência do AF_m na pasta P-NS, é possível que a NS tenha estabilizado a formação de AF_t e dos sulfatos pelo aumento da área superficial.

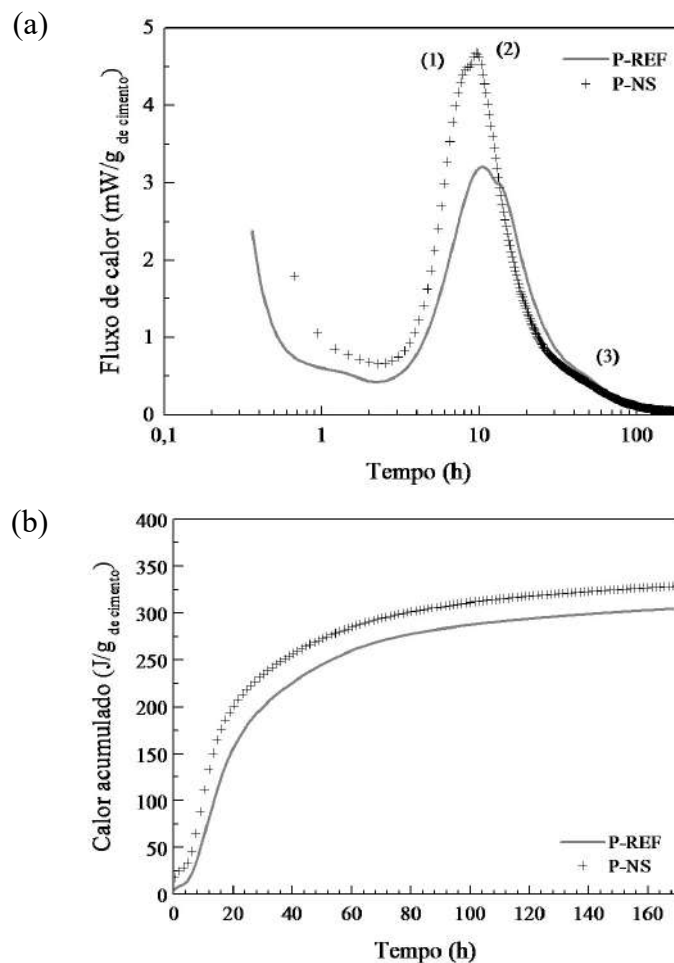


Figura IV-24. Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pasta com NS: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b)

A Figura IV-25a apresenta a evolução das taxas de calor das diferentes naturezas e tamanhos das adições minerais (QZ1, QZ2, SA, NS, MK1 e MK2), bem como a pasta de referência, para os 7 dias a 23°C.

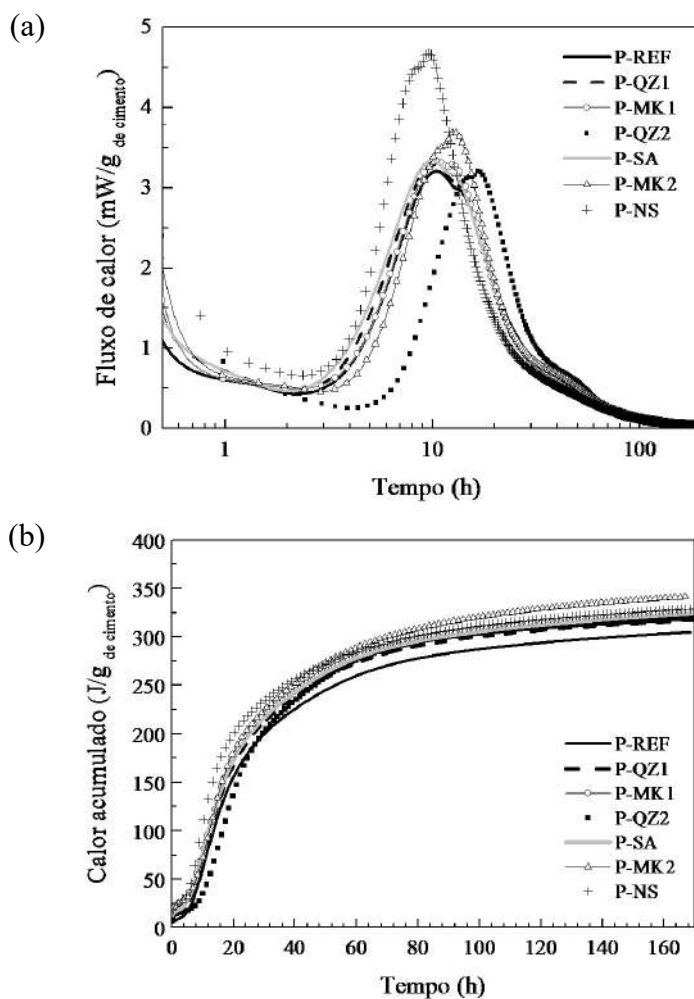


Figura IV-25. Efeitos das adições minerais de diferentes tamanhos e naturezas para um teor de substituição do cimento de 2,5% em massa dos sólidos na cinética de hidratação do cimento (a) e calor de hidratação acumulado (b)

É importante ressaltar que a presença das adições minerais nos grupos de tamanhos ultrafinos e nanométricos marcou diferenças nítidas durante o período de indução e na etapa de aceleração das reações, ou seja, no perfil do fluxo foram observadas distintas inclinações e picos com diferentes intensidades, em função dos tamanhos das partículas, da atividade e da composição mineralógica do material. Este fato pode ser enfatizado com a comparação do calor total acumulado (Figura IV-25b) após 7 dias de reação, o qual

aumentou em função das características mencionadas. Para o conjunto de adições micrométricas, a influência do teor de substituição das adições minerais sobrepõe-se para estimular a formação do produto de hidratação. Daí confirma-se que deve haver uma correlação entre o tamanho total das partículas e a aceleração da reação da hidratação nas primeiras horas de hidratação.

A Tabela IV-8 apresenta as características do período de indução, do período de aceleração e o calor total acumulado da pasta de referência e das pastas com adições minerais micrométricas, ultrafinos e nanométricos.

Tabela IV-8. Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado das pastas de cimento com as adições minerais (QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS)

Períodos	Pastas						
	P-REF	P-QZ1	P-MK1	P-QZ2	P-MK2	P-SA	P-NS
Período de indução							
Início (h)	0,36	0,33	0,31	0,38	0,29	0,28	0,31
Fim (h)	4,03	3,84	4,15	6,69	4,85	3,61	4,14
Fluxo de calor mínimo (mW/g de cimento)	0,42	0,44	0,49	0,26	0,46	0,47	0,66
Período de aceleração (pico 1)							
Fluxo de calor máximo (mW/g de cimento)	3,21	3,29	3,33	3,14	3,54	3,34	4,50
Tempo de ocorrência (h)	10,42	10,07	10,47	15,85	11,65	9,93	8,67
Taxa de aceleração (mW/g/h)	0,74	0,71	0,79	0,49	0,75	0,74	1,40
Período de desaceleração (pico 2)							
Fluxo de calor (mW/g de cimento)	2,99	3,08	3,29	3,21	3,69	3,18	4,68
Tempo de ocorrência (h)	12,98	12,64	12,55	16,66	12,72	12,01	9,56
Calor total acumulado (J/g de cimento)							
7 dias	304,53	317,00	325,63	318,71	341,53	323,71	328,46

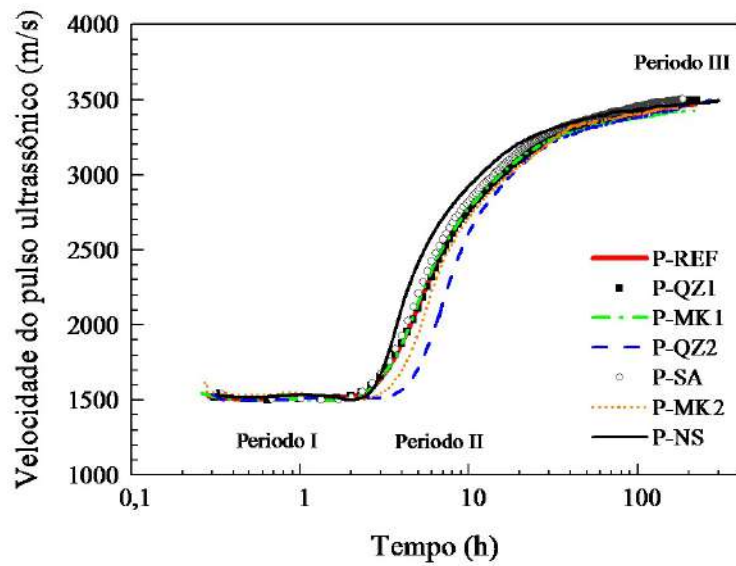
A Figura IV-26a apresenta as curvas de velocidade do pulso ultrassônico para as pastas contendo QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA, NS e referência curadas na temperatura de 40°C durante 9 dias de ensaio, bem como o tempo de percolação alcançado. Para uma melhor observação das curvas, a Figura IV-26b ilustra as curvas plotadas para um segmento de tempo (1 – 10 horas) do ensaio.

No período I, onde o material se comporta como um fluido, a velocidade do pulso ultrassônico praticamente se manteve estável durante duas primeiras horas de ensaio para

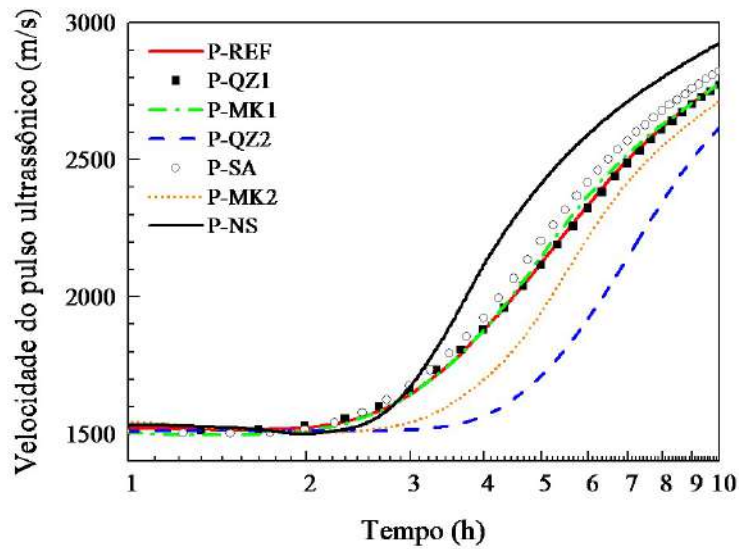
todas as pastas. A substituição de cimento Portland pelas adições minerais NS e SA proporcionou aceleração das reações de hidratação, ou seja, o patamar de percolação foi atingido um pouco mais cedo, resultando em uma diminuição do período de dormência em cerca de 10 min, em comparação à P-REF. Por outro lado, a introdução das adições minerais ultrafinos (QZ2 e MK2) resultou em um aumento no período de dormência de cerca de 100 min e 48 min, respectivamente, em relação à pasta de referência. Esse aumento do período dormência se deu em virtude do HMPNa, como observado também nos ensaios de calorimetria. Embora o hexametáfosfato de sódio tenha causado um atraso expressivo na hidratação, se deve ressaltar que sua utilização também trouxe benefícios à preparação do material, permitindo atingir um nível de dispersão que os outros métodos não são capazes de prover, não somente durante a moagem, mas também após a suspensão ser deixada em repouso durante dias, aguardando o uso.

As pastas com adições micrométricas, por sua vez, não promoveram alterações expressivas na velocidade do pulso em relação à P-REF. Comparando os resultados de calorimetria isotérmica, observou-se que a rede de percolação foi formada com antecipação do início do período de aceleração. Isso ocorreu pelas influências da temperatura de cura de 40°C e da área superficial das adições minerais nas pastas. A temperatura provocou aceleração das reações de hidratação e, com isso, antecipou a formação suficiente de produtos hidratados e ao mesmo tempo mais sítios de nucleação (para os produtos hidratados), o que proporcionou o aumento da área de superfície das partículas, levando ao aparecimento do primeiro caminho contínuo pela pasta.

No período II, a velocidade do pulso ultrassônico incrementou mais rapidamente para a pasta com NS e SA. Além disso, as curvas de evolução da velocidade do pulso ultrassônico seguiram a mesma tendência observada para as curvas de evolução de calor acumulado. Como a duração do ensaio foi de nove dias, não foi possível obter todos os dados do período III e, assim, o tempo que indica a transição dos períodos II e III não foi determinado. Apesar disso, nota-se que há um desenvolvimento lento da velocidade ultrassônica com a redução da taxa de hidratação, sem que grande parte da hidratação tenha sido completada. Também, observa-se que as curvas de velocidade ficaram praticamente sobrepostas. Estes resultados revelam tendências de comportamento similares aos observados nos ensaios de calorimetria isotérmica.



(a)



(b)

Figura IV-26. Curvas de velocidade do pulso ultrassônico para as pastas P-REF, P-QZ1, P-MK1, P-QZ2, P-MK2, P-SA, P-NS e P-REF, 216 horas de ensaio (a) e em um intervalo de tempo (1 – 10 horas) (b), curadas na temperatura de 40°C, e a pressão atmosférica

IV.3.2.2. Identificação e quantificação dos produtos formados

A análise termogravimétrica das pastas com QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA, NS e a P-REF foi realizada nas idades de 8 horas (0,33 dia), 1 dia, 7 dias e 28 dias. As curvas DTG destas pastas são apresentadas na Figura IV-27.

Com 8 horas (0,33 dia) de cura (Figura IV-27a) observou-se que a variação dos tamanhos de partícula das adições minerais provocou mudanças nas intensidades do primeiro pico endotérmico e alongamento, com a exceção da P-QZ1. A presença do primeiro pico até 220°C foi atribuído à perda de água combinada do AF_t e C-S-H (a perda de água pelo C-S-H situa-se em torno dos 100°C e do AF_t em torno a 70°C) (LOTHENBACH *et al.*, 2007; WONGKEO e CHAIPANICH, 2010 e BIRICIK e SARIER, 2013). O segundo pico é o de decomposição do CH, que se situa entre 380°C e 470°C, e acima de 520°C ocorre a descarbonatação do CaCO₃, representada em 2 picos, sendo eles a 590°C e 840°C. O último pico representa a decomposição do CaCO₃ que se formou durante o contato das pastas com álcool isopropanol (por 7 dias) usado para interromper a hidratação das amostras. ZHANG e SCHERER (2011) afirmam que a utilização de alguns solventes, por exemplo acetona, álcool isopropílico, etanol dentre outros, em contato com amostras de cimento reagem com CH e formam CaCO₃.

Na Figura IV-27b estão as curvas DTG das pastas com 1 dia de idade. Observou-se que as pastas com as adições minerais apresentam basicamente os mesmos picos que a pasta de referência, sendo o primeiro pico devido à desidratação do C-S-H e a C₂ASH₈ (gelenita hidratada). O pico devido à desidratação do C₂ASH₈ (em torno de 145°C), é a principal fase formada durante a reação pozolânica entre o CH e metacaulim (FRÍAS e CABRERA, 2001; MORSY, 2005; CHAIPANICH e NOCHAIYA, 2010 e BOHÁČ *et al.*, 2014), desde que a relação AS₂/CH seja igual a 1 (NITA e JOHN, 2007). Entre 300 e 400°C, GONÇALVES *et al.* (2008) encontraram um pico que é relacionado com a desidratação da brucita (Mg(OH)₂). A brucita é formada pela hidratação do óxido de magnésio (MgO) presente no cimento. Portanto, como o cimento utilizado nos ensaios possui 1,8% de MgO, como pode ser observado na composição química apresentada na Tabela IV-1, conclui-se que no pico entre 310°C e 380°C ocorreu a desidratação da brucita, conforme observado nas pastas (P-REF, P-QZ1 e P-QZ2). O pico entre 380°C e 470°C é o pico relativo à desidratação do CH, cuja intensidade mostrou-se mais reduzida para a NS; e após 500°C ocorreu as perdas de massa em virtude da descarbonatação do CaCO₃.

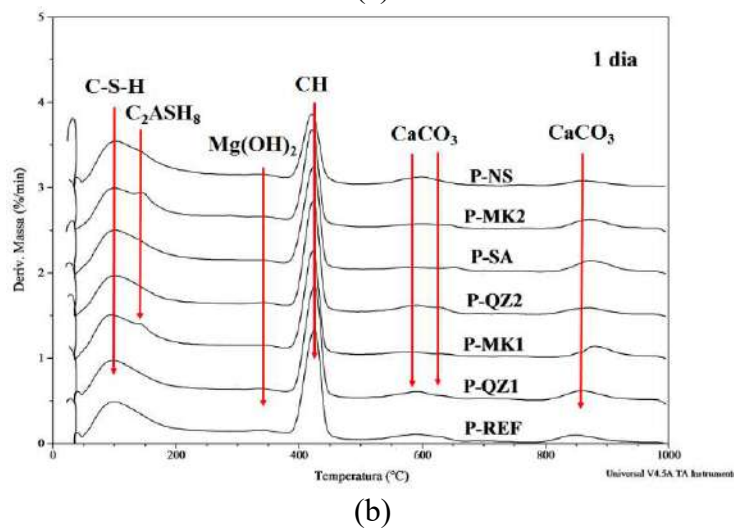
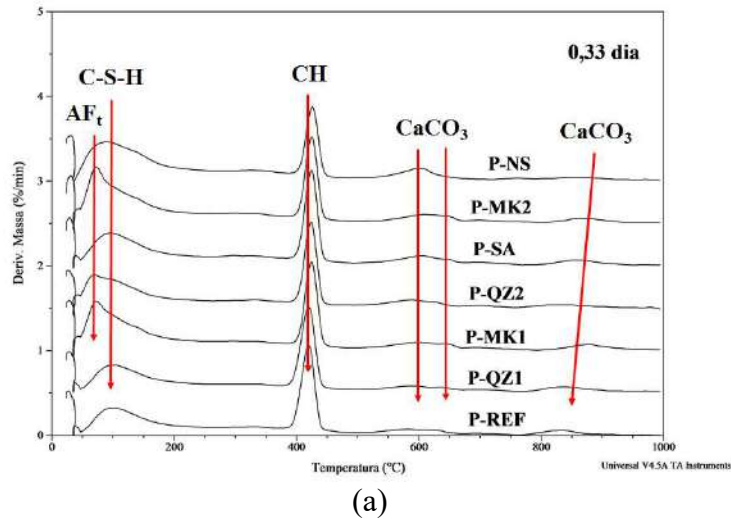
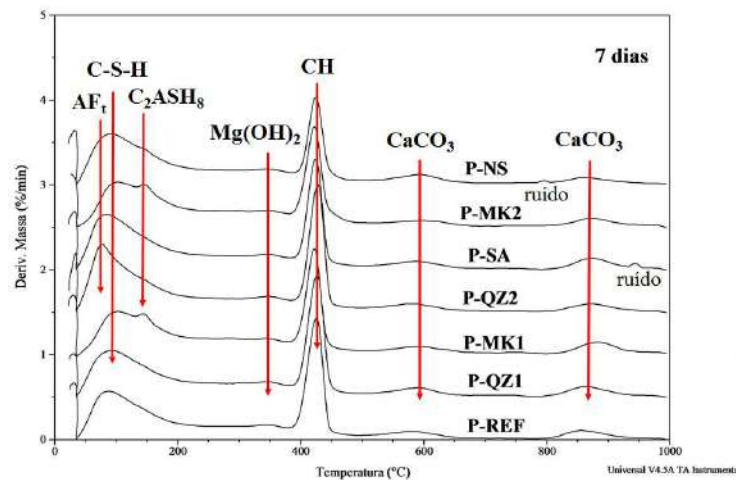


Figura IV-27. Curvas de DTG das pastas com adições minerais QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS nas idades de 0,33 dia (a), 1 dia (b)

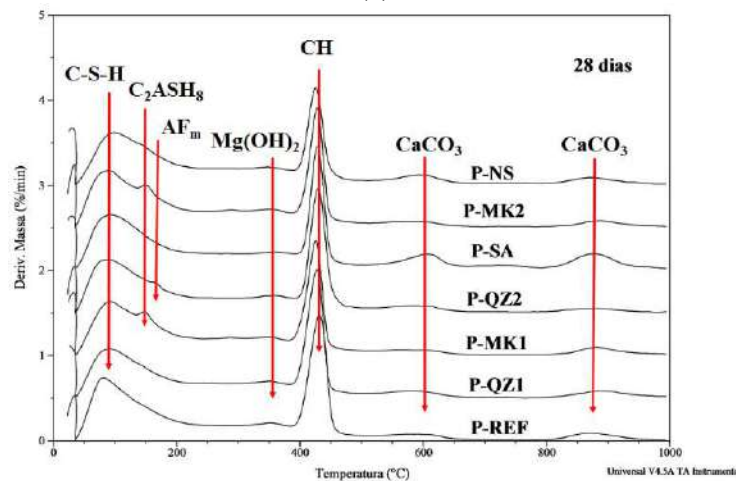
Nas pastas com 7 dias de cura (Figura IV-28a), registrou-se perda de massa até 250°C, sendo ocasionada pela perda de água combinada ao AFt, C-S-H e C₂ASH₈. Os picos referentes a esses produtos da hidratação do cimento foram maiores, em comparação a pasta P-REF, com exceção das pastas com MK1, MK2 e QZ1. Entre 320°C e 380°C todas as pastas apresentaram desidratação da brucita. Em seguida, foi registrada a desidratação do CH, entre 380°C e 480°C. Acima de 520°C foi registrada a descarbonatação do CaCO₃ das pastas.

Aos 28 dias de cura (Figura IV-28b), os picos endotérmicos apresentam a perda de massa em temperaturas semelhantes às observadas na pasta de referência. A perda de massa do primeiro pico se estendeu até 250°C, correspondendo à hidratação de C-S-H, C₂ASH₈ e AF_m (em torno a 175 °C a desidratação do monossulfato de cálcio hidratado) (LOTHENBACH *et al.*, 2007). Comparando os mesmos picos para 7 e 28 dias de cura é

possível observar um aumento do pico devido ao aumento dos produtos hidratados. Entre 310°C e 370°C, ocorreu a desidratação da brucita. A presença do pico por perda de massa do CH situa-se em 380°C, sendo praticamente decomposto na temperatura de 500°C. A descarbonatação do CaCO₃ foi observada a partir de 520°C. Portanto, os picos observados nas curvas DTG das pastas com adições minerais e pasta de referência nas idades de 0,33, 1, 7 e 28 dias estão de acordo com a literatura (CHAIPANICH e NOCHAIYA, 2010; ZHANG e SCHERER, 2011; ZHANG e HU, 2014 e BOHÁČ *et al.*, 2014).



(a)



(b)

Figura IV-28. Curvas de DTG das pastas com adições minerais QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS nas idades de 7 dias (a) e 28 dias (b)

Na Tabela IV-9 são apresentadas a evolução da quantidade de CH e da quantidade de água quimicamente combinada, ambas obtidas por meio das curvas de

termogravimétricas, para as pastas com os aditivos minerais curadas a 40°C em diferentes idades.

Tabela IV-9. Valores de água combinada e CH nas pastas com aditivos minerais (QZ1, MK1, QZ2, MK2, SA e NS) e a pasta de P-REF

Idade	(%)	Pasta						
		P-REF	P-QZ1	P-MK1	P-QZ2	P-SA	P-MK2	P-NS
8 h	Água combinada	4,6	4,5	7,2	5,3	6,0	7,9	7,8
	CH	14,1	13,3	12,6	11,6	14,1	12,3	10,6
1 dia	Água combinada	8,3	7,7	8,9	7,9	8,7	9,0	9,5
	CH	21,6	20,9	19,5	20,3	21,2	18,4	15,2
7 dias	Água combinada	10,0	10,1	10,1	11,9	11,4	10,7	11,3
	CH	23,5	23,5	20,3	23,9	20,9	21,6	16,7
28 dias	Água combinada	12,7	10,8	12,5	11,9	12,5	13,3	12,3
	CH	27,7	25,5	23,4	25,5	22,6	22,8	20,3

As quantidades de CH das pastas (P-REF, P-QZ1 e P-MK1) para 0,33, 1, 7 e 28 dias de cura estão indicadas na Figura IV-29a. Como esperado, a quantidade de CH da P-REF aumenta gradualmente ao longo do tempo devido a continuação da hidratação do cimento. O mesmo comportamento é observado para a P-QZ1, evidenciando a natureza inerte do quartzo, a exceção dos 28 dias em que apresentou uma diminuição do CH. Portanto, é plausível considerar que a quantidade de CH nas pastas com QZ1, em idades avançadas, reduza na mesma proporção do teor de substituição, quando os aditivos não modificam os produtos de hidratação nas mesmas, como o que ocorre com o material inerte, QZ1. Também é possível que o aumento da relação efetiva água-cimento contribua com este comportamento. Para 0,33, 1,7 e 28 dias de cura a quantidade de CH diminuiu em pastas com MK1, em comparação das outras pastas, demonstrando a sua reatividade como material pozolânico. A Figura IV-29b mostra a relação entre as quantidades de CH e água combinada das pastas com material micrométrico e P-REF, para todas as idades ensaiadas. Esta relação pode ser expressa por uma função linear (linha vermelha) da pasta P-REF, na qual é possível observar que a pasta P-QZ1 acompanhou a tendência da P-REF. CORDEIRO e KURTIS (2017) também observaram esta tendência linear para

pastas com e sem quartzo. Já para a P-MK1, essa tendência não é tão evidente quanto as outras, sendo necessário a realização de mais ensaios para idades mais avançadas.

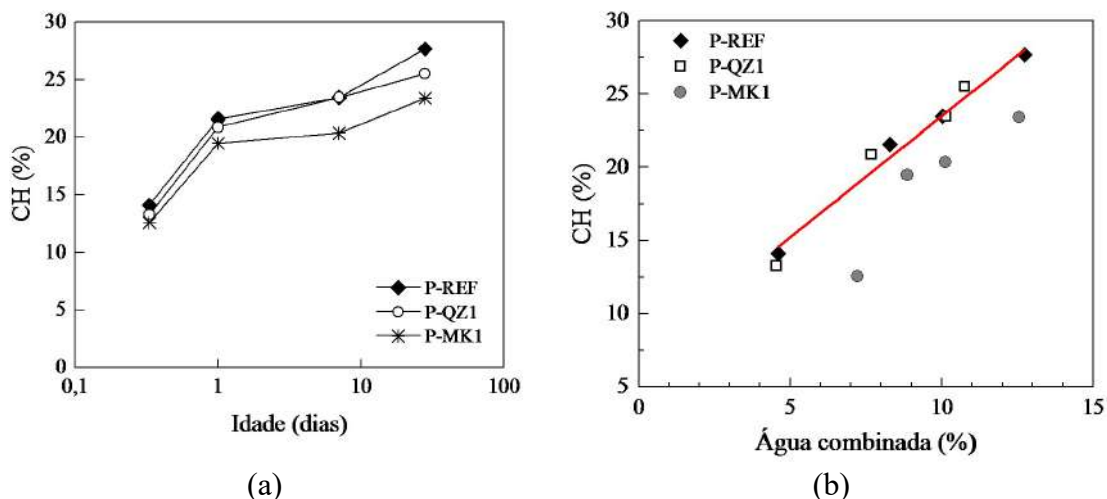


Figura IV-29. Conteúdo de CH (a) e CH *versus* quantidade de água combinada (b) nas pastas P-REF, P-QZ1 e P-MK1 com 0,33 dia, 1 dia, 7 dias e 28 dias de cura

Na Figura IV-30a são apresentados os valores de CH obtidos por meio dos termogramas (TG) das pastas P-REF, P-MK2, P-QZ2 e P-SA nas idades de 0,33, 1, 7 e 28 dias de idade. Como mencionado anteriormente a quantidade de CH para a pasta de referência aumenta de forma gradual ao longo do tempo de hidratação do cimento. A pasta com SA acompanha este comportamento nas primeiras idades (0,33 e 1 dia de hidratação). Isso pode ser explicado pela tendência do material em se aglomerar. Para 0,33 dia, as pastas com MK2 e QZ2 promoveram diminuição do CH, devido à presença do HMPNa, retardando a hidratação, como observado nos ensaios de calorimetria e velocidade pulso ultrassônico. Para 1 dia, este efeito do HMPNa já não é tão evidente, sendo observado um aumento do CH por parte da P-QZ2 e diminuição do CH por parte da P-MK2.

Já para 7 e 28 dias, as pastas P-MK2 e P-SA mostram uma redução da quantidade do CH, devido à reação pozolânica, não sendo observado o mesmo para a P-QZ2, aos 7 dias, pois esta pasta possui estrutura cristalina, como observado no difratograma de raios X (Figura IV-14a). No entanto, a P-QZ2 aos 28 dias mostra diminuição do CH, o mesmo ocorrido com a P-QZ1 nessa mesma idade.

Na Figura IV-30b, ilustra a relação da quantidade do CH com o conteúdo da água combinada para as pastas com material ultrafino, onde nota-se, que há uma maior

dispersão dos dados, com menor aderência dos mesmos a uma relação linear, a qual é observada na pasta de referência.

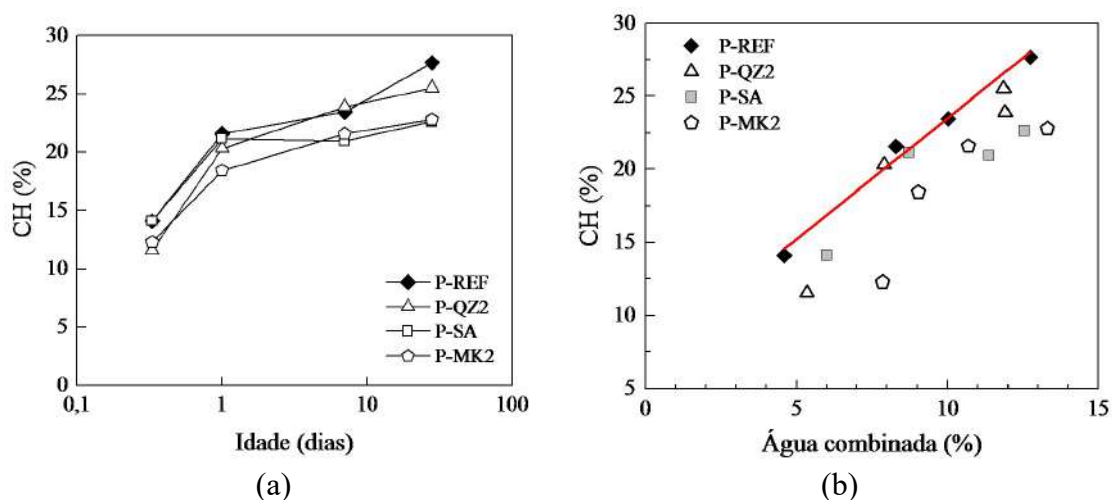


Figura IV-30. Conteúdo de CH (a) e CH *versus* quantidade de água combinada (b) nas pastas P-REF, P-QZ2, P-SA e P-MK2 com 0,33 dia, 1 dia, 7 dias e 28 dias de cura

A partir das curvas TG, a quantidade de CH nas pastas com NS podem ser observadas na Tabela IV-9. Na Figura IV-31a estão lançados, em gráfico, os valores das quantidades de CH nas pastas com NS em função do tempo de hidratação. Os resultados mostram a redução substancial do teor de CH, para todas as idades, em comparação a P-REF, demonstrando seu alto grau de pozzolanidade, o que pode ser explicado pela sua superfície específica extremamente alta (188.000 m²/kg) e pelo alto grau de amorfização. O aumento da atividade pozzolânica resulta em quantidades mais elevadas de C-S-H na pasta, o que por sua vez resulta numa maior resistência à compressão para pastas de cimento modificadas com NS.

A relação entre o valor do CH e água combinada para a P-NS é ilustrada na Figura IV-31b. Esta revela que a quantidade de CH pode ser expressa como função linear da água combinada (linha tracejada). CORDEIRO e KURTIS (2017), entretanto, observaram para materiais igualmente com elevada reativada pozzolânica que a valores mais altos de água combinada, associados a idades mais avançadas de hidratação, o valor do CH passou a reduzir.

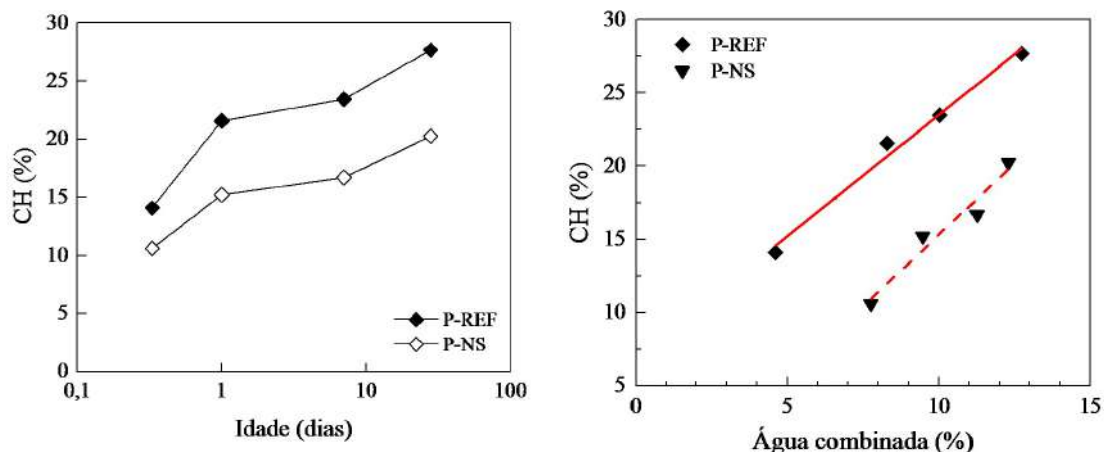


Figura IV-31. Conteúdo de CH (a) e CH *versus* quantidade de água combinada (b) nas pastas P-REF e P-NS com 0,33 dia, 1 dia, 7 dias e 28 dias de cura

De forma geral, pelos ensaios realizados (Figura IV-32) é possível observar que o consumo de CH, bem como a relação entre a quantidade de água combinada e o consumo de CH, é influenciada por alguns fatores: área superficial, composição química do material e do cimento, grau de amorfização do material, e quantidade de dispersante (HMPNa). Logo, o consumo de CH irá se manifestar conforme a arranjo dos fatores presentes nas pastas, uma vez que eles não atuam independentemente.

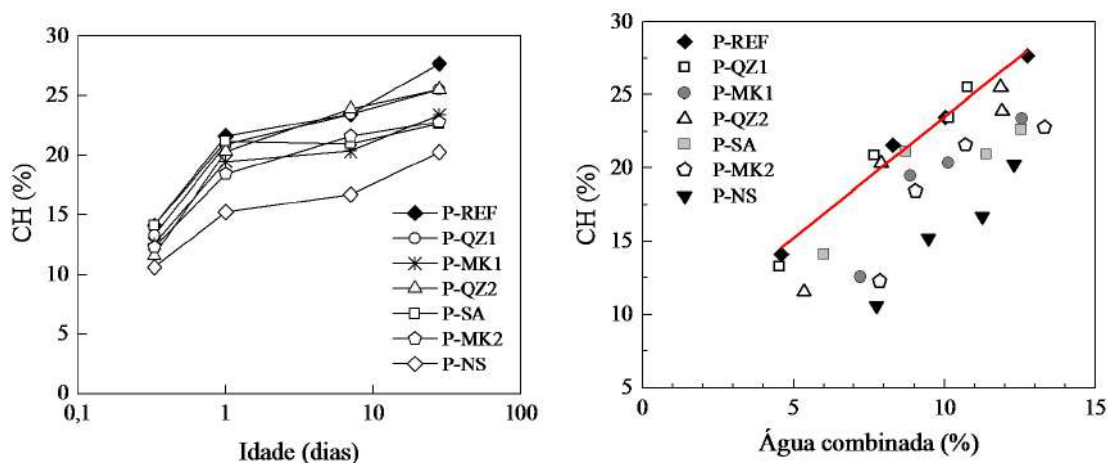


Figura IV-32. Conteúdo de CH (a) e CH *versus* quantidade de água combinada (b) nas pastas P-REF, P-QZ1, P-QZ2, P-SA, P-MK2 e P-NS com 0,33 dia, 1 dia, 7 dias e 28 dias de cura

IV.3.3. Propriedades no estado endurecido

IV.3.3.1. Evolução das propriedades mecânicas

A Figura IV-33 apresenta a evolução da resistência à compressão para os tamanhos de partícula micrométricos, em função do tempo de cura. Após análise estatística dos resultados de resistência, é possível afirmar que, para as idades de 0,33, 1, 7 e 28 dias de cura, os materiais micrométricos, quartzo e o metacaulim, não promoveram variação significativa em relação à P-REF. A característica inerte das partículas de quartzo, no que se refere a atividade pozolânica e o efeito de empacotamento explicam a manutenção da resistência em relação à pasta de referência. Tal consideração também é válida para o MK1, apesar de se tratar de um material amorfo.

As micrografias realizadas para as pastas MK1, QZ1 e a P-REF na idade de 7 dias de cura são apresentadas na Figura IV-34, não sendo possível perceber alterações entre as mesmas.

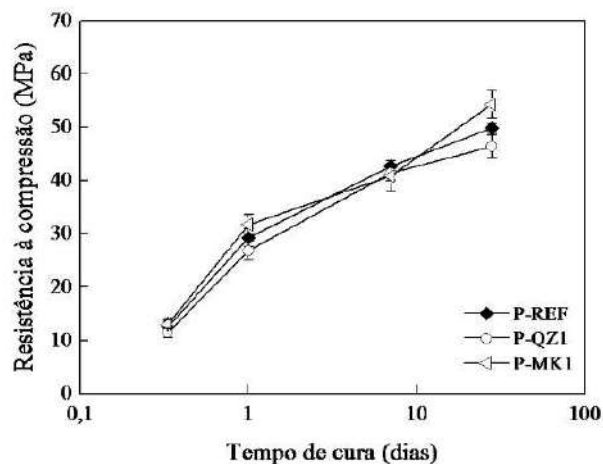
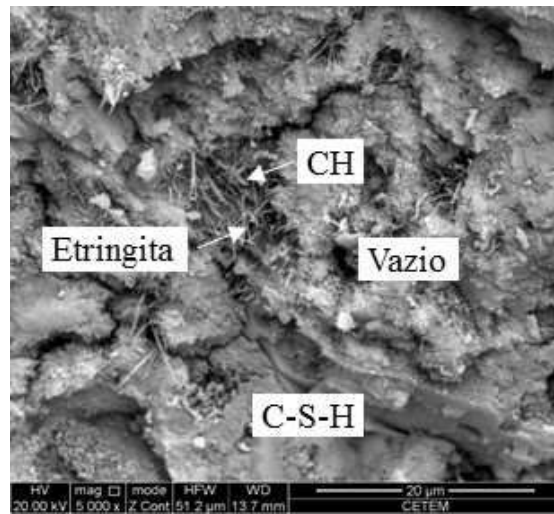
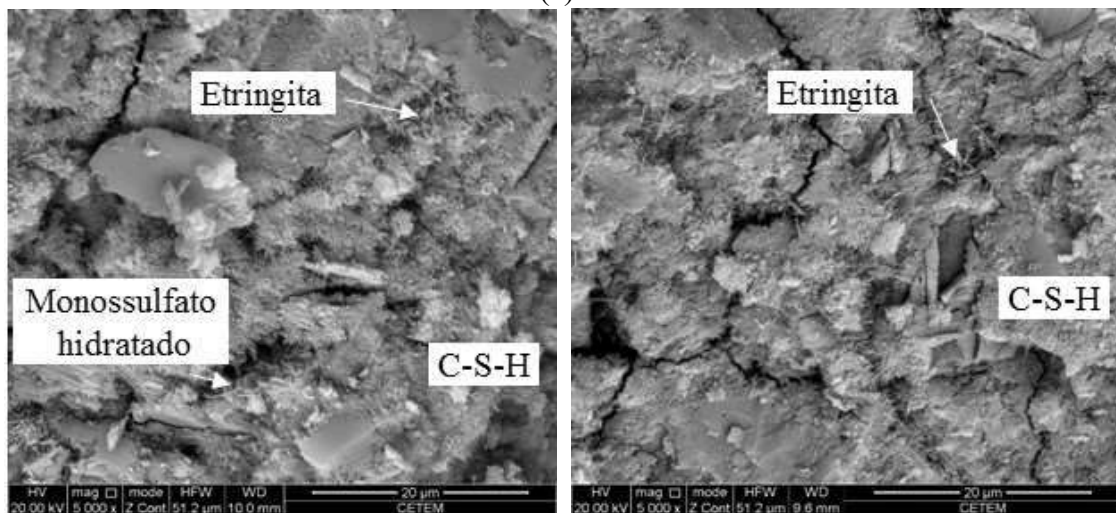


Figura IV-33. Evolução da resistência à compressão axial das pastas com material micrométrico (QZ1 e MK1) e a P-REF com 0,33, 1, 7 e 28 dias de cura, a 40 °C

Comparando as duas incorporações, QZ1 e MK1, nas pastas (P-QZ1 e P-MK1, respectivamente) aos 28 dias, observou-se que MK1 proporcionou um aumento de 17% na resistência da pasta em maior que a QZ1. Acredita-se que isso pode ser devido a uma pequena contribuição da reação pozolânica e o efeito de empacotamento ocorrido. Contudo, reafirma-se que as pastas com adição mineral micrométrico necessitam de maiores teores de substituição, para que se possa perceber os benefícios de tais materiais.



(a)



(b)

(c)

Figura IV-34. Micrografias das pastas na idade de 7 dias de cura a 40°C: P-REF (a), P-QZ1 (b) e P-MK1 (c)

Analisando os resultados de resistência da Figura IV-35 (adições ultrafinas), encontra-se uma tendência de queda na resistência da pasta com QZ2 para 0,33 dia, apresentando uma redução de 60% em relação a resistência da P-REF, sendo essa diferença estaticamente significativa. O nível de resistência para a pasta P-MK2 encontrado foi similar à referência. Esse comportamento das pastas P-QZ2 e P-MK2 ocorreu devido ao retardo da hidratação causada pelo HMPNa, conforme observado nos estudos da cinética por calorimetria isotérmica e por velocidade do pulso ultrassônico. A P-SA, por sua vez, provocou um incremento de 27% em sua resistência em relação à P-REF. O resultado do incremento da resistência para a P-SA confirma a contribuição do efeito químico e dos efeitos de nucleação e *filler*.

Após 1 dia de cura, de acordo com a análise estatística, o aumento observado para a pasta P-QZ2 não é considerado significativo em relação à P-REF. O efeito de retardo nas reações da P-QZ2 e P-MK2 já não foi evidente. Como consequência disso, a P-MK2 reportou um aumento da resistência à compressão diferenciado ao QZ2. Logo, as adições minerais ultrafinas e pozolânicas, P-MK2 e P-SA, reportam valores superiores ao da pasta P-REF em 33% e 42%, respectivamente, sendo mais resistentes que a referência. Esse desempenho para P-MK2 é atribuído ao aumento de produtos hidratados que derivam da estrutura amorfa e o efeito de nucleação. Para a P-SA, os efeitos físicos observados na idade de 0,33 dias ainda prevalecem.

Para os 7 dias de cura, os valores indicam acréscimo da resistência à compressão com o uso da SA e MK2, em relação à P-REF. Estes resultados podem ser observados através das imagens da microestrutura, das superfícies fraturadas das mesmas (Figura IV-36). Para a P-QZ2, a resistência foi estatisticamente igual ao da P-REF.

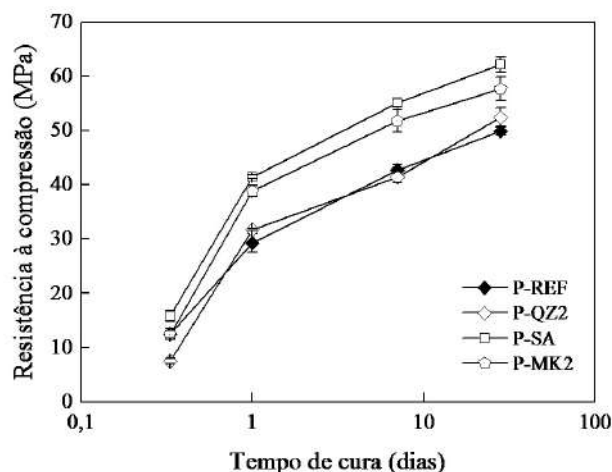


Figura IV-35. Evolução da resistência à compressão axial das pastas com material ultrafino (QZ2, SA e MK2) e a P-REF com 0,33, 1, 7 e 28 dias de cura, a 40 °C

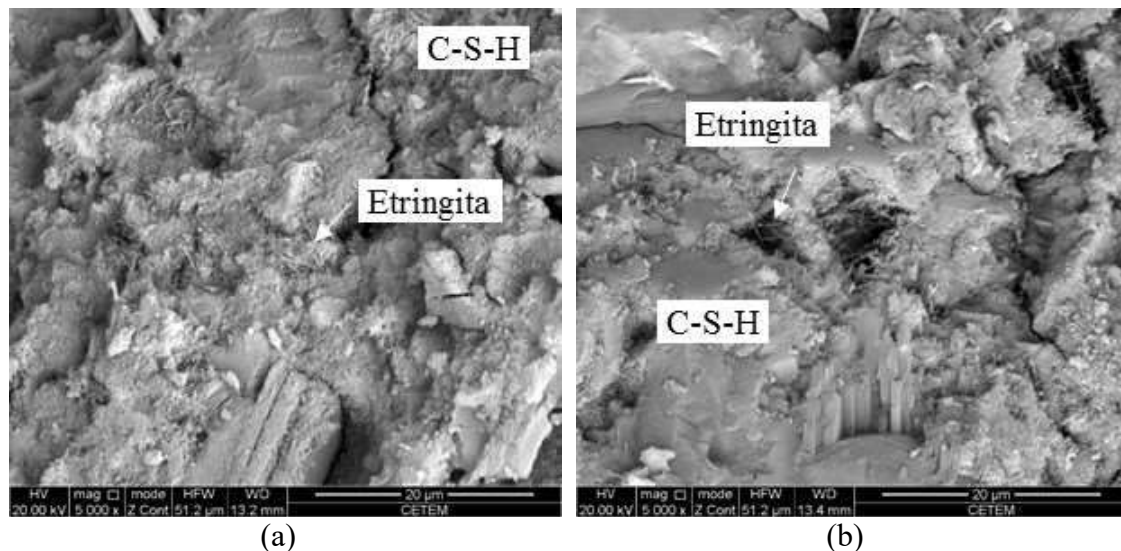


Figura IV-36. Micrografias das pastas hidratadas por 7 dias a 40°C: P-MK2 (a) e P-SA (b)

Na idade mais avançada de 28 dias, a pasta P-QZ2 não apresentou diferença significativa em relação a P-REF. Ao contrário, os resultados das pastas P-MK2 e P-SA apresentam um acréscimo na resistência de 25 e 16%, respectivamente, em relação à P-REF. Além disso, a taxa de aumento da resistência à compressão diminuiu à medida que a idade de cura aumenta, o que pode ser atribuído ao fato da hidratação do cimento, em idades mais avançadas, ser controlada pela capacidade de difusão de íons através dos hidratos, como comprovado por HOU *et al.* (2015), desacelerando o ganho de resistência mecânica. Por exemplo, as pastas P-SA e P-MK2, aos 7 dias de cura tiveram aumento da resistência em 32 e 33%, respectivamente, em relação a 1 dia de cura das respectivas pastas. Para os 28 dias de cura foram observados aumentos de 12 e 11% (P-SA e P-MK2, respectivamente) das resistências à compressão em relação aos 7 dias de cura, das mesmas.

As pastas com SA obtiveram resistências à compressão estatisticamente mais altas que a referência a partir de 0,33 dia de cura. Já a P-MK2 obteve aumento da resistência a partir de 1 dia de hidratação, sendo que tal incremento foi atribuído predominantemente ao efeito de nucleação, provocada pela área de superfície das partículas nas primeiras idades de cura. Além disso, observou-se que o aumento das resistências também foi atribuído fundamentalmente à atividade pozolânica do MK2 e SA. A diminuição do tamanho de metacaulim aumenta a reatividade do aditivo mineral, sendo denominada por alguns autores como metacaulim de alta reatividade (MCAR) (SOUZA e DAL MOLIN, 2002)

Em relação às outras adições minerais, o quartzo ultrafino seguiu praticamente a mesma tendência da pasta de referência, de acordo com as análises estatísticas. Esse comportamento pode ser justificado principalmente pela ausência da reação pozolânica, ou seja, ele atuou como um pó *filler*, e pelo elevado teor de HMPNa utilizado no quartzo ultrafino.

Os incrementos na resistência das pastas com NS aos 0,33, 1, 7 e 28 dias foram de 116, 67, 36 e 27%, respectivamente, em relação à pasta de referência (Figura IV-37). Para 0,33 dias (8 horas) de cura as nanopartículas de sílica promoveram superioridade na resistência em relação às outras idades. Esse acréscimo foi atribuído à estrutura amorfa (efeito pozolânico) e à alta área superficial ($188.000 \text{ m}^2/\text{kg}$) aumentando o efeito de nucleação. Adicionalmente a estes efeitos, alguns autores mencionam o efeito de *nanofiller* para estas melhorias na resistência (SINGH *et al.*, 2013), gerando uma maior compacidade entre os grãos. Após o período de indução, período no qual a NS apresentou um retardo devido à presença do SP, ela acelerou as reações de hidratação do cimento, como observado nas curvas de calorimetria isotérmica e ultrassom apresentadas na Figura IV-25 e na Figura IV-26. SENFF *et al.* (2012) afirmam que a NS acelera a reação de hidratação provocando um aumento da quantidade de C-S-H produzidos em idades precoces, conformando assim uma microestrutura mais compacta e, conseqüentemente trazendo melhorias nas propriedades mecânicas de endurecimento da mistura, conforme pode ser visto na microscopia da superfície fraturada da pasta hidratada por 7 dias (Figura IV-38).

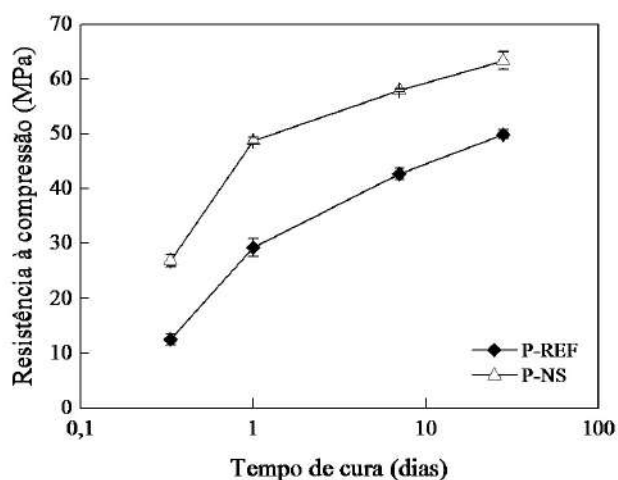


Figura IV-37. Evolução da resistência à compressão axial das pastas com material nanométrico (NS) e a P-REF com 0,33, 1, 7 e 28 dias de cura, a 40 °C

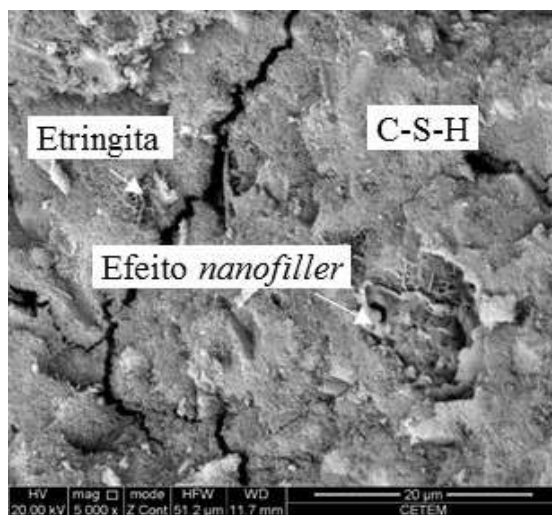


Figura IV-38. Micrografias das pastas com NS hidratada por 7 dias a 40°C

A Figura IV-39 ilustra a síntese dos resultados representados nas Figura IV-33, Figura IV-35 e Figura IV-37 em um gráfico de barras, evidenciando o efeito do tamanho da partícula em todas as pastas. Para 0,33 dia de hidratação, as pastas P-SA e P-NS, adição ultrafina e nanométrica, respectivamente, apresentam acréscimos significativos entre todas as pastas, confirmando a aceleração das reações de hidratação pela sílica ativa e nanossílica.

Para 1 dia de cura, P-QZ1 e P-MK1 não foram observadas diferenças significativas nas resistências a compressão das pastas, comparadas com a P-REF. As pastas com os aditivos produzidos MK2 e QZ2, superaram o efeito de retardo. Consequentemente, evidenciou a importância da moagem ultrafina. A pasta P-QZ2 aumentou a resistência à compressão em relação a P-QZ1. As pastas P-MK2, PSA e P-NS geraram pastas resistentes. Um comportamento similar foi observado após 7 dias de cura. Nessa idade é importante destacar o ganho de resistência apresentado pela P-SA, que apresentou resistência inferior a P-NS de somente cerca de 7%.

As resistências das pastas P-SA e P-NS na idade mais avançada (28 dias) não são diferentes estatisticamente, o mesmo encontrado por TOBON *et al.* (2007). Eles observaram que a resistência das pastas com SA e NS tendem a igualar-se aos 28 dias de cura. Cabe ainda ressaltar que o retardo inicial das reações de hidratação promovido pela QZ2 e MK2 não comprometeu o comportamento mecânico a longo prazo da pasta. Em geral, observa-se um aumento da resistência conforme o tamanho de partícula diminui

(gerando aumento do efeito nuclear, efeito *filler* e, em alguns casos, reatividade pozolânica), contribuindo na hidratação.

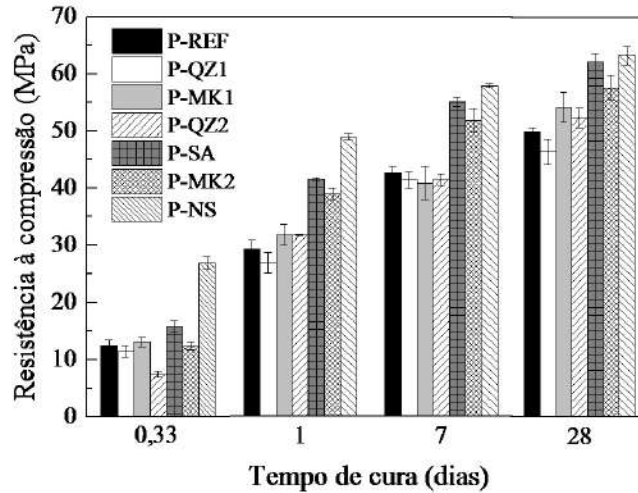
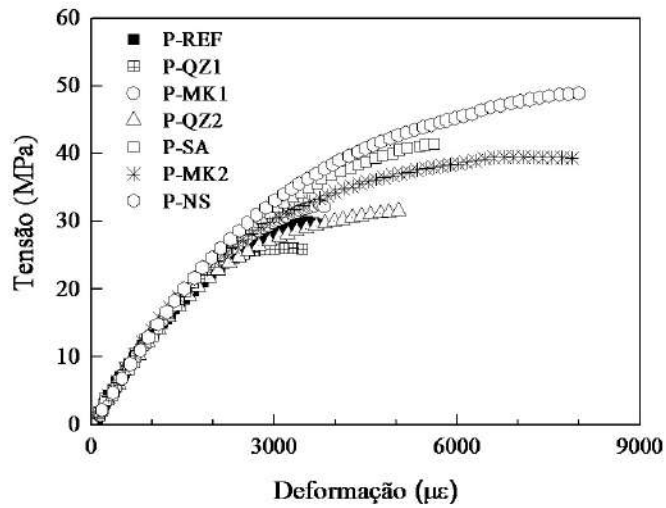
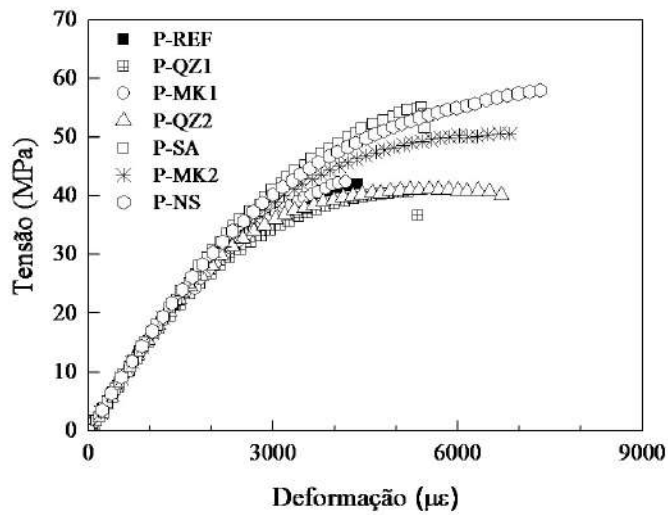


Figura IV-39. Evolução da resistência à compressão para 0,33 (8 horas), 1, 7 e 28 dias de cura nas diferentes escalas de tamanhos e naturezas, curadas a 40 °C

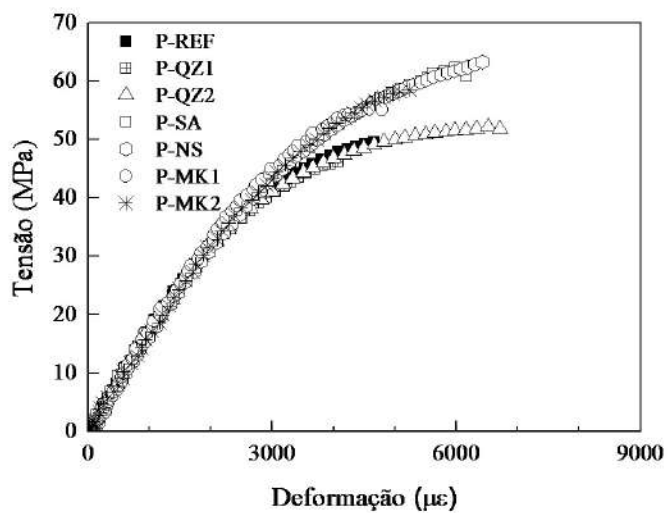
Para cada pasta, nas diferentes idades, foram ensaiados cinco corpos de prova. A Figura IV-40, a, b e c, apresenta as curvas típicas tensão *versus* deformação na compressão nas idades de 1, 7 e 28 dias, respectivamente, das pastas com P-REF e as pastas com adições minerais P-QZ1, P-MK2, P-NS, P-QZ2, P-SA e P-MK1. Na Tabela IV-10 são mostradas as médias obtidas para a resistência a compressão ($f_{c, RUP}$) e os valores médios de deformação do pico (ϵ) e módulo de elasticidade (E), obtidos a partir das curvas de tensão *versus* deformações com seus respectivos coeficientes de variação (CV).



(a)



(b)



(c)

Figura IV-40. Curvas típicas tensão versus deformação das pastas com os aditivos minerais e a pasta referência a 1 dia (a), 7 dias (b) e 28 dias de cura na temperatura de 40°C

Tabela IV-10. Valores de resistência à compressão axial das pastas com QZ1, QZ2, MK1, MK2, SA e NS com 0,33, 1, 7 e 28 dias de cura

Pastas	Idades (dias)	$f_{t,D}$ (Mpa)	CV (%)	ϵ ($\mu\epsilon$)	CV (%)	E (GPa)	CV (%)
P-REF	0,33	12,45	8,31	-	-	-	-
	1	29,24	5,57	3615,8	16,04	13,65	6,33
	7	42,71	2,46	4725,7	10,77	16,00	1,57
	28	49,88	1,68	4652,5	6,02	17,53	2,04
P-QZ1	0,33	11,49	8,51	-	-	-	-
	1	26,83	6,73	3414,8	13,40	13,56	9,96
	7	41,47	3,61	5323,4	12,25	15,85	3,14
	28	46,42	4,65	4094,2	11,37	18,02	4,60
P-MK1	0,33	13,08	6,67	-	-	-	-
	1	31,75	5,82	3632,5	11,31	14,03	1,89
	7	40,86	7,10	4130,3	17,99	14,99	6,47
	28	54,30	4,82	4540,5	13,12	16,32	4,77
P-QZ2	0,33	7,50	7,36	-	-	-	-
	1	31,73	0,51	5072,8	3,48	13,94	5,36
	7	41,44	2,43	4834,4	10,49	16,80	3,34
	28	52,43	3,34	6381,4	9,88	16,91	8,84
P-SA	0,33	15,80	6,42	-	-	-	-
	1	41,46	0,71	5572,7	2,93	13,50	1,45
	7	55,14	1,40	5350,6	4,04	16,26	4,21
	28	62,17	2,30	5976,1	5,83	16,73	5,23
P-MK2	0,33	12,40	5,66	-	-	-	-
	1	38,85	2,61	6704,7	4,38	13,36	3,19
	7	51,78	4,04	6858,0	11,42	15,74	5,25
	28	57,64	3,80	5001,5	7,78	16,57	3,01
P-NS	0,33	26,89	4,08	-	-	-	-
	1	48,76	1,15	8045,5	0,46	13,44	1,68
	7	57,93	0,51	7425,8	4,66	15,42	3,35
	28	63,34	2,55	6591,5	6,64	16,93	5,87

Os valores de deformações de pico na compressão das pastas nas idades de 1, 7 e 28 dias estão apresentadas na Figura IV-41a. Os resultados obtidos de deformações de ruptura das pastas com material micrométrico nas três idades de cura não foram diferentes estatisticamente, em comparação aos valores de deformação de pico da referência. Já as partículas ultrafinas causaram aumento significativo na deformação de ruptura para as três idades apresentadas, apesar de que algumas pastas com aditivos ultrafinos obtiveram os mesmos valores, estatisticamente, de deformação que a pasta de referência, por

exemplo, aos 7 dias, as pastas P-SA e P-QZ2, e aos 28 dias a P-MK2. A pasta com aditivo nanométrico (NS) produziu as maiores deformações em todas as idades das pastas. Cabe mencionar que a pasta P-MK2 também atingiu uma alta deformação mais somente para a idade de 7 dias. Para os 28 dias, as pastas P-QZ2 e P-SA atingiram valores de deformação semelhantes estatisticamente a pasta com nanossílica, demonstrando o incremento de rigidez provocado pela adição mineral nas amostras.

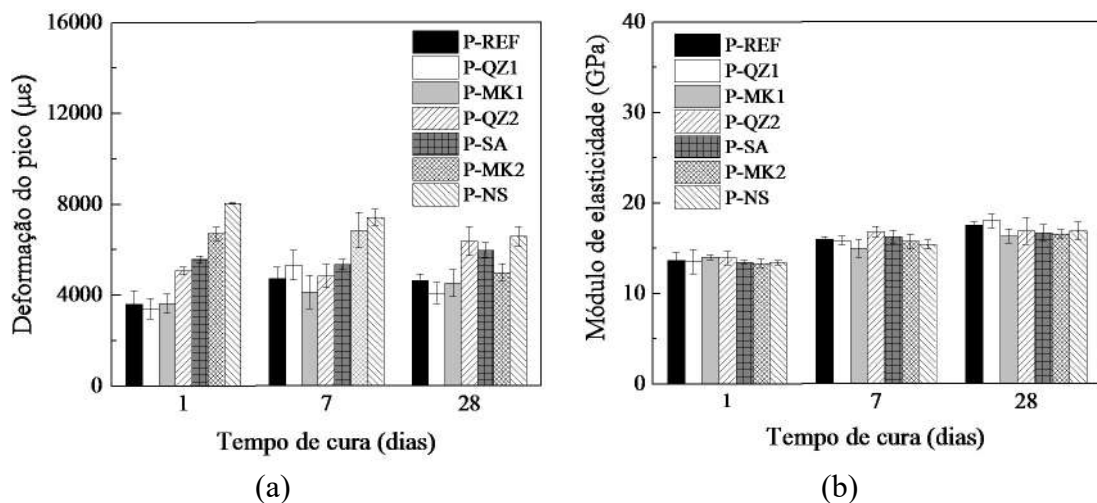


Figura IV-41. Evolução da deformação de pico (a) e a evolução do módulo de elasticidade (b) com o tempo (1, 7 e 28 dias) nas diferentes escalas de tamanhos e naturezas, curadas a 40 °C

A Figura IV-42 mostra que, embora a resistência à fratura da pasta P-QZ2 seja relativamente semelhante a pasta de P-REF, nas idades de 1 e 28 dias, as suas deformações a fratura são significativamente diferentes, demonstrando um aumento de rigidez da pasta, sendo observado tal efeito nos diferentes corpos-de-prova ensaiados. Possivelmente o agente dispersante (hexametáfosfato de sódio) usado na moagem do quartzo pode ter contribuído para esse comportamento. Acredita-se que este efeito sinérgico positivo entre o agente dispersante e o tamanho da partícula reduzido do quartzo seja responsável por esta resposta mecânica melhorada desejável. Para 7 dias de cura as pastas (P-REF e P-QZ2) obtiveram deformações estatisticamente semelhantes, ou seja, manteve-se a mesma deformação.

Da mesma forma que a P-QZ2, a pasta MK2 apresentou efeito sinérgico do tamanho de partícula e do dispersante HMPNa, principalmente nas primeiras idades (1 e 7 dias de cura) como mostra a Figura IV-43.

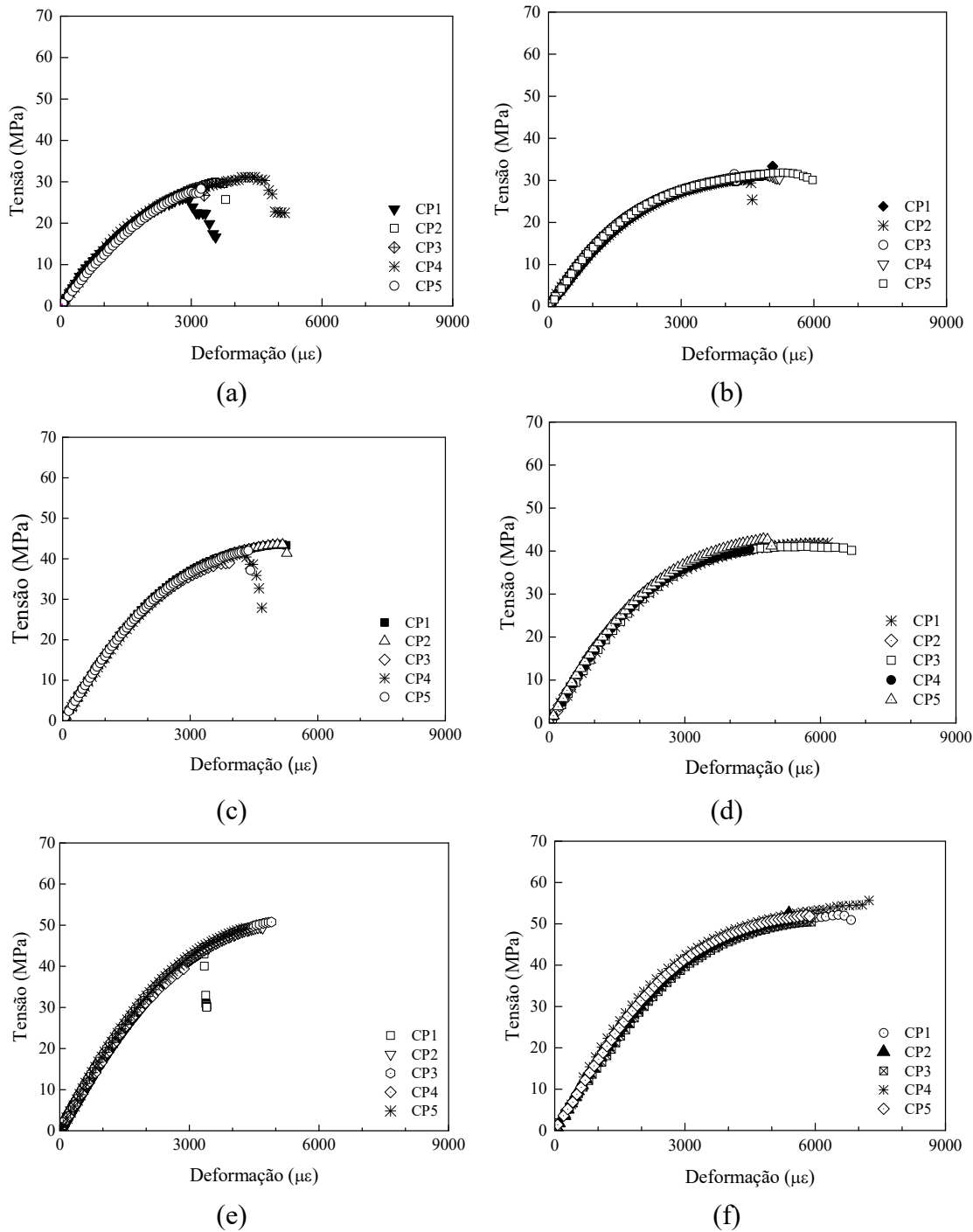


Figura IV-42. Curvas de tensão versus deformação das pastas para os cinco corpos-de-prova ensaiados: para 1 dia de cura a) P-REF e b) P-QZ2, para 7 dias de cura c) P-REF e d) P-QZ2 e para os 28 dias de cura e) P-REF e f) P-QZ2

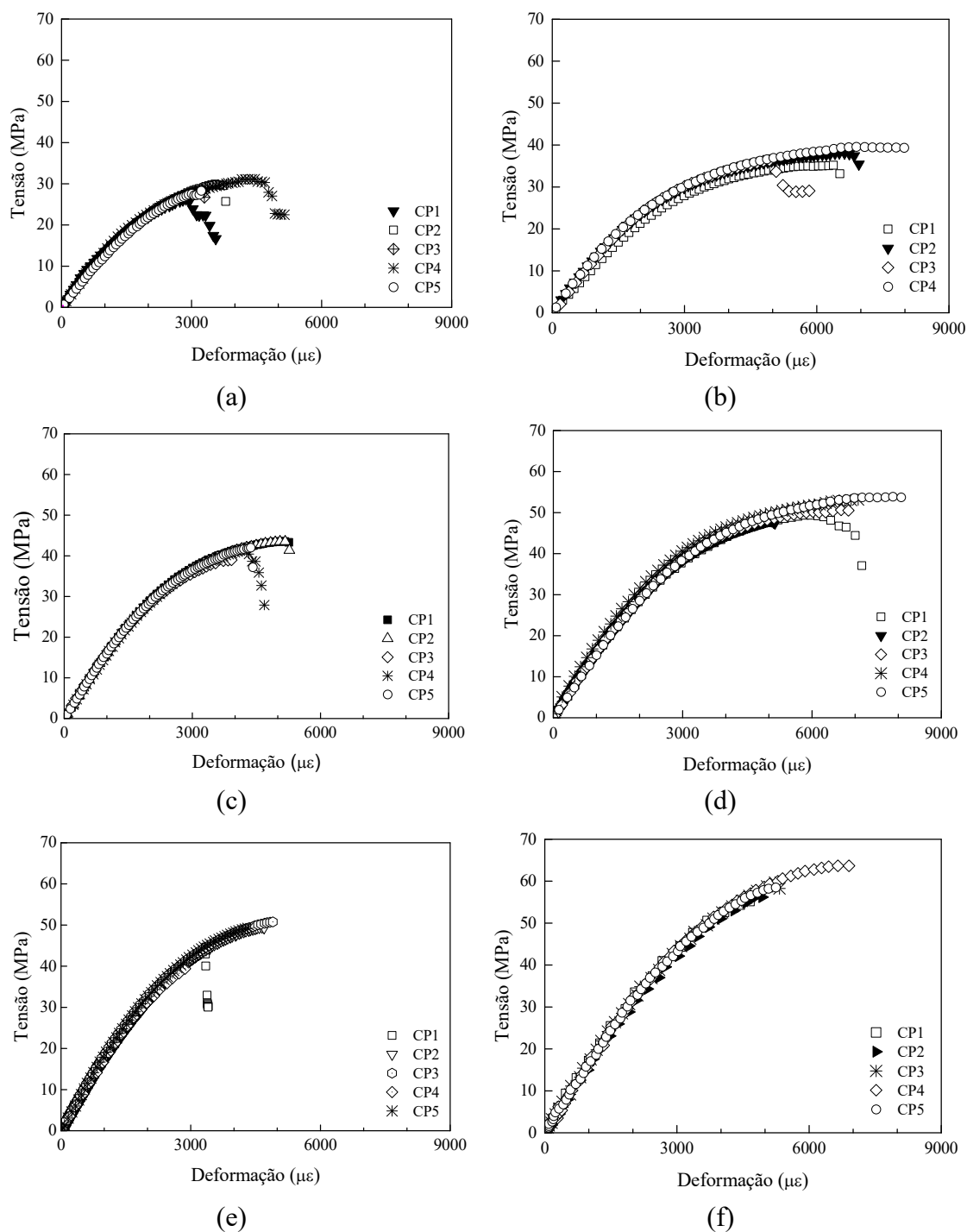


Figura IV-43. Curvas de tensão versus deformação das pastas para os cinco corpos-de-prova ensaiados: para 1 dia de cura a) P-REF e b) P-MK2, para 7 dias de cura c) P-REF e d) P-MK2 e para os 28 dias de cura e) P-REF e f) P-MK2

Quanto ao módulo de elasticidade, os resultados mostraram que a variação de aditivos minerais cristalinos e pozolânicos (QZ1, QZ2, SA, NS, MK1 e MK2) e do tamanho (na ordem de 19,3 μm, 0,3 μm e 0,005 μm) nas pastas não modificaram os valores desta propriedade, ou seja, não foram diferentes estatisticamente entre si, para cada grupo de

idade, como pode ser observado na Figura IV-41b, com seus respectivos coeficientes de variação (CV).

IV.3.3.2. Evolução da estrutura dos poros

As curvas de distribuição do tamanho de poros são mostradas na Figura IV-44, e a Tabela IV-11 apresenta a classificação da porosidade para a pasta de referência, bem como as pastas P-QZ1, P-MK1, P-QZ2, P-SA, P-MK2 e P-NS na temperatura de 40°C por 7 dias. Nota-se o refinamento de poros com a incorporação dos aditivos minerais, ou seja, um deslocamento da curva para a esquerda, tornando a pasta mais densa. Para a pasta com QZ1, a distribuição de porosidade praticamente não mudou. Ao contrário de MK1, que mostrou um pequeno refinamento na estrutura de poros. O uso das adições minerais ultrafinos e nanométricos também resultou num refinamento da distribuição de poros nas pastas, tornando-as mais densas que a pasta de referência, apesar do QZ2 ter contribuído pouco no refinamento da porosidade. Ainda observando a curva de porosidade, é possível afirmar que as pastas possuem maior proporção de seu volume de poros na faixa de tamanhos dos capilares médios ($10 < \phi \leq 50$ nm) e um número baixo de poros acima de 50 nm. Como consequência desse deslocamento, o diâmetro limite do poro (*threshold*) sofre redução, como observado na Tabela IV-11. De acordo COOK e HOVER (1999), o diâmetro limite diminui quando o grau de hidratação aumenta, o que explicaria a diminuição dos diâmetros limite nas pastas. A pasta de referência e a pasta P-QZ1 desenvolveram um diâmetro limite de 43,3 nm, sendo que algumas pastas apresentaram também os mesmos valores de diâmetro limite, por exemplo, as pastas P-MK1 e P-QZ2, com diferente grau de hidratação apresentaram igual diâmetro limite de poro e P-SA e P-MK2.

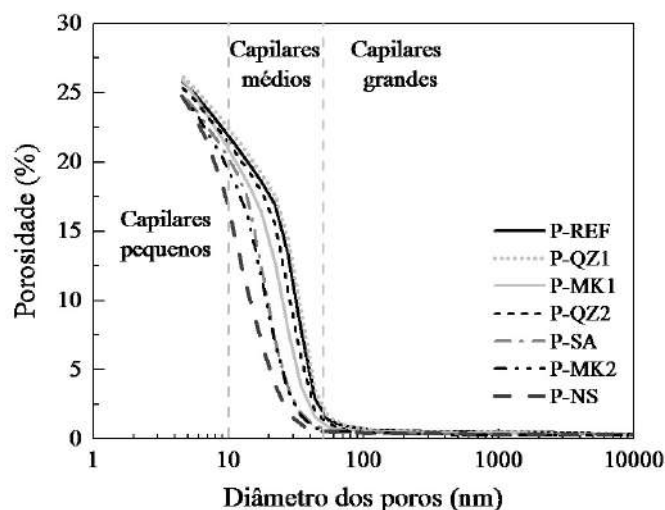


Figura IV-44. Distribuição de tamanho de poros cumulativa obtidas para as pastas de referência, P-QZ1, P-MK1, P-SA, P-MK2, P-QZ2 e P-NS, na temperatura 40 °C por 7 dias

Tabela IV-11. Classificação da porosidade das pastas curadas por 7 dias

Pastas	Poros (%)				Porosidade total (%)	Diâmetro limite do poro (nm)
	Capilares pequenos (< 10 nm)	Capilares médios (10 a 50 nm)	Capilares grandes (50 nm a 10 µm)	Capilares grandes e ar incorporado (> 10 µm)		
P-REF	4,64	19,83	1,06	0,35	25,9	43,3
P-QZ1	4,42	20,18	1,58	0,07	26,3	43,3
P-MK1	5,88	19,17	0,85	0,05	26,0	34,6
P-QZ2	4,71	19,61	1,09	0,03	25,4	34,6
P-SA	5,50	18,77	0,68	0,03	25,0	27,6
P-MK2	8,81	15,35	0,57	0,04	24,8	27,6
P-NS	10,20	14,05	0,51	0,05	24,8	22,0

A proporção dos tamanhos dos capilares, em relação a porosidade total das pastas, também sofreu modificações. Na Figura IV-45a pode se observar que, aos 7 dias de cura, a quantidade de capilares pequenos, médios, grandes e ar incorporado na referência foi de 17, 76, 4 e 1,5 %, respectivamente. Para a pasta P-QZ1, as proporções dos poros foram semelhantes a P-REF, enquanto a P-MK1 obteve um aumento de 44 % do volume, devido aos grandes capilares. O QZ2 proporcionou um aumento do volume de poros: pequenos capilares em 3,2 % e grandes capilares em 4 %, sendo que os médios capilares se mantiveram iguais a P-REF. A P-SA alcançou um aumento no refinamento da porosidade resultando em um aumento de 23 % do volume de poros de pequenos

capilares, uma redução de 2 % do volume de poros de capilares médios, e uma redução de 33 % dos grandes capilares, em comparação da P-REF. Verificou-se um aumento de 3 % da quantidade de poros capilares médios e uma redução dos poros capilares grandes em 27 % na pasta MK2.

Na pasta com partículas nanométricas, observou-se um aumento do volume de poros de capilares pequenos ($2.5 < \phi \leq 10$ nm) de 130 %, uma redução em 26 % do volume de poros médios capilares e uma redução de 50% dos poros capilares grandes. Estes resultados são justificados pelo efeito de nucleação e a alta reatividade da nanossílica, que aceleram a hidratação do cimento (LAND *et al.*, 2012). O refinamento dos poros para todas as pastas está em consonância com os resultados encontrados nas análises termogravimétricas e nas resistências a compressão para a idades de 7 dias.

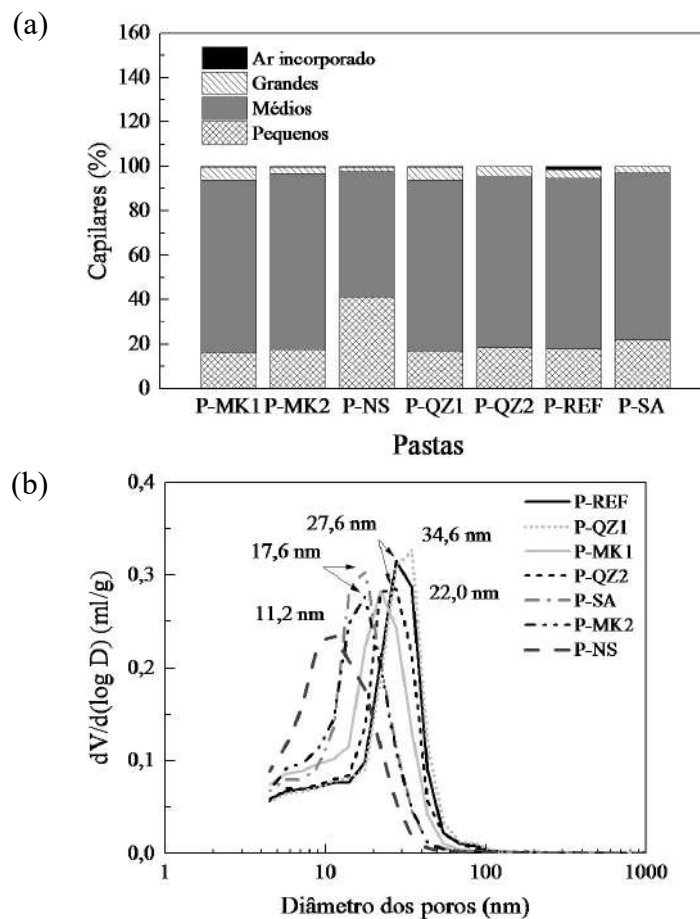


Figura IV-45. Proporção dos capilares em relação à porosidade total (a) e curvas de distribuição diferencial (b), obtidas para as pastas de referência, P-QZ1, P-MK1, P-SA, P-MK2, P-QZ2 e P-NS, na temperatura 40 °C por 7 dias

O diâmetro crítico de poro das pastas foi determinado pela curva de distribuição diferencial (ALIZAGIRI *et al.*, 2006), as quais encontram-se ilustradas na Figura IV-45b. Nota-se que as curvas diferenciais das pastas exibem uma distribuição unimodal de tamanho de poros, indicando só um diâmetro de poro crítico. Observa-se que o diâmetro crítico na P-NS foi de 11,2 nm, nas pastas P-SA e P-MK2 foi de 17,6 nm, enquanto na PREF foi de 27,6 nm. Este fato indica que a rede de poros conectados nas pastas com P-NS, P-MK2 e P-SA é composta principalmente por poros menores que o observado na PREF. Essa densificação da rede de poros foi atribuída a maior quantidade de produtos de hidratação, também observada pela análise termogravimétrica.

Apesar dos valores dos diâmetros limite e do tamanho crítico do poro serem diferentes, os valores de porosidade totais são próximos. Portanto, os resultados da porosimetria das pastas colaboram para o aumento da resistência à compressão, em relação à referência, com 7 dias de cura das pastas com adições minerais (Figura IV-39).

V. CONCLUSÕES

V.1. Considerações referente ao processo de moagem

De acordo com os resultados obtidos no presente estudo pode se concluir que:

- Os diferentes parâmetros de moagem, tais como tamanho e densidade de corpos moedores, frequência de rotações, grau de enchimento, nível de preenchimento de vazios e percentagem de sólidos na polpa, exerceram influência significativa na moagem e devem ser otimizados para cada aplicação envolvendo a produção de pós ultrafinos e nanométricos.
- A moagem do metacaulim (MK1) propiciou um aumento da área superficial específica e um aumento no grau de reatividade, sendo comparável com a sílica ativa comercial. Observou-se ainda que a moagem de alta energia do quartzo (QZ1) não foi capaz de amorfizar as fases cristalinas, embora tenha-se aumentado a área de superfície específica de forma significativa.
- O uso de reagente dispersante hexametáfosfato de sódio favoreceu a desaglomeração das partículas finas do metacaulim durante a moagem, facilitando a quebra das partículas, enquanto para o quartzo não houve ganho na redução do tamanho da partícula, apesar do reagente contribuir na dispersão da polpa, facilitando o manuseio da polpa mesmo após dias de repouso.
- O limite de moagem foi alcançado para o quartzo em 10 horas, com ajuda de dispersante químico (HMPNa) no moinho atritor de alta energia.
- Para as condições de moagem utilizadas neste trabalho, o moinho mostrou-se ideal para atingir tamanhos de partículas ultrafinas, para D_{80} menores $0,2 \mu\text{m}$, aproximadamente.

V.2. Considerações referentes as características das adições minerais nas pastas

Baseado nos resultados obtidos, conclui-se que:

- A substituição parcial 2,5 % do cimento por sílica cristalina (QZ1) e por metacaulim (MK1), com (D_{80}) de $55 \mu\text{m}$ e $29 \mu\text{m}$, respectivamente, não resultou em diferenças nas propriedades mecânicas das pastas (1, 7 e 28 dias). Isso se deve

ao fato de o teor de substituição ter sido insuficiente para que o efeito filler e/ou químico se mostrasse efetivo.

- Durante as primeiras horas, o dispersante de moagem hexametáfosfato de sódio (HMPNa) retardou o desenvolvimento das reações de hidratação do cimento nas pastas com quartzo moído (QZ2) (D_{80} de 0,7 μm) e metacaulim moído (MK2) (D_{80} de 0,2 μm).
- Dentre os materiais produzidos por moagem ultrafina (QZ2 e MK2), o MK2 mostrou-se mais adequado como substituto parcial do cimento, como observado por meio dos ensaios mecânicos, análises termogravimétricas, porosimetria e propriedades físicas de água livre e estabilidade. Apesar de não ter reduzido o período de indução na cinética de hidratação, o uso do MK2 contribuiu com o aumento do fluxo de calor máximo (3,54 mW/g). Além disso, a pasta com MK2 mostrou-se estável, promovendo aumento da resistência mecânica para as idades 1, 7 e 28 dias de cura, justificado pela redução da quantidade de CH e pelo maior refinamento da estrutura de poros. A moagem ultrafina do metacaulim potencializou os efeitos de nucleação, químicos e *filler* da pasta. Não foram observados benefícios significativos associados ao uso do QZ2, apesar de ter sido responsável pelo aumento da tensão de cisalhamento e reduzido o fluido livre na pasta, em relação a P-QZ1, classificando-se como “estável”. No entanto, o efeito sinérgico entre os tamanhos de partícula e o hexametáfosfato de sódio (dispersante na moagem) contribuiu para o aumento da deformação das pastas de forma significativa para P-QZ2.
- Com uma quantidade de superplastificante próxima àquela utilizada nas pastas de referência e aquela usada em pastas com quartzo, a pasta contendo sílica ativa (D_{80} de 0,3 μm) apresentou melhor comportamento no estado fresco, com um aumento máximo do limite de escoamento (41,9 MPa) em relação às demais pastas, apresentando, ainda, um aumento do gel final. A viscosidade plástica praticamente manteve-se igual da P-REF. Quanto às propriedades físicas, o uso de sílica ativa reduziu o fluido sobrenadante durante o ensaio de água livre, com uma pequena diminuição da massa específica aparente da pasta, podendo ser classificada como “estável”. Em relação à cinética de hidratação, a sílica ativa promoveu uma pequena redução do período de indução. Ela ainda promoveu elevadas resistências à compressão em todas as idades ensaiadas, devido ao

pequeno tamanho de partículas e pela reação com o CH produzido na hidratação do cimento, formando produtos mais resistentes e menos porosos, com uma redução dos diâmetros crítico e limite.

- Como o uso de NS (D_{80} de 6 nm) reduziu a trabalhabilidade da pasta de cimento, foi necessário adicionar 0,57 % de superplastificante. Com a melhora da trabalhabilidade, houve ainda um aumento da viscosidade plástica e do gel inicial, de tal maneira que aquele foi o mais afetado. O superplastificante afetou ainda, de forma menos intensa, o limite de escoamento. Quanto às propriedades físicas, a pasta obteve ausência de fase sobrenadante durante os ensaios de água livre, pequeno aumento na massa específica aparente, tendo ainda sido classificada como “estável”. No que concerne à cinética de hidratação, o uso de superplastificante promoveu retardo nas reações de hidratação durante o período de indução. Após este período, as pastas apresentaram aumento da aceleração da hidratação de forma significativa.
- A NS promoveu um significativo refinamento da estrutura de poros, com a redução do diâmetro crítico e limite e, conseqüentemente, a resistência à compressão axial foi aumentada significativamente. Tal desempenho pode ser atribuído ao efeito de nucleação heterogênea, ao empacotamento dessas misturas e à reatividade das partículas nesses tamanhos, contribuindo assim com a aceleração da hidratação dos silicatos, aumentando a quantidade de produtos hidratados.
- O módulo de elasticidade da pasta de referência não variou significativamente com a presença de nenhum dos aditivos minerais estudados. Isso deve ser atribuído ao baixo teor de substituição utilizado

V.3. Considerações referentes aos tamanhos de partículas das adições minerais

Comparando os resultados para cada classe de tamanhos (micrométricos, ultrafinos e nanométricos), tem-se que:

- A redução do tamanho da partícula diminui a trabalhabilidade das pastas de cimento, principalmente nas pastas com nanossílica e sílica ativa.

- Os diferentes tamanhos de partículas e as diferentes naturezas dos materiais estudados, uns com elevada reatividade pozolânica e outros sem, mostraram diferentes velocidades de reação na hidratação do cimento.
- A nanossílica NS demonstrou ser um excelente acelerador da hidratação nas primeiras horas (8 horas), obtendo uma boa resistência mecânica (27 MPa). Devido a essas características, essa pasta pode ser empregada em duas condições críticas: tanto na cimentação primária de poços de petróleo, agilizando a implantação do projeto do poço, quanto na manutenção de poços em condições críticas de operação. Além disso, essa pasta ainda pode ser indicada na utilização em poços com baixas temperaturas, já que ela apresentou uma boa relação tempo de cura *versus* resistência mecânica. Por outro lado, a nanossílica contribui com absorção de água nas pastas mantendo, assim, o volume total efetivo da mesma, o que seria interessante em pastas diluídas.
- Vários parâmetros influenciaram o efeito do tamanho de partículas, nas escalas nano, ultrafina e micrométrica, na hidratação do cimento, sendo que alguns deles já foram identificadas no presente trabalho. Ainda assim, mais estudos são necessários para entender os processos químicos e físicos subjacentes dos efeitos observados e avaliar ainda mais o potencial das diferentes nanopartículas e partículas ultrafinas como aditivos para cimento de poços de petróleo.

V.4. Sugestões de trabalhos futuros

A partir da pesquisa realizada sugerem-se os seguintes tópicos para estudos futuros:

- As interações entre os parâmetros operacionais de moagem utilizando como ferramenta o *stress model* de KWADE (KWADE *et al.*, 1996), a fim de controlar melhor as principais variáveis de projeto e operação, otimizando assim a moagem ultrafina e nanométrica realizada em moinhos de meio agitado.
- Investigar o efeito do uso de diferentes agentes dispersantes na polpa de moagem, compatível com a hidratação do cimento.
- Analisar pastas com diferentes teores de substituição de cimento pelos aditivos analisados.

- Avaliar a influência da temperatura de cura sobre as propriedades da pasta, principalmente para temperaturas de 60 - 75°C que são comuns em vários cenários de poço de petróleo.
- Avaliar a influência da temperatura de cura sobre as propriedades da pasta, principalmente acima de 40°C.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2006, Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaio: NBR 9831. Rio de Janeiro.

AITCIM, P.C., 2004, High-Performance concrete, Ed. E & FN SPON.

ADAMIEC, P., BENEZET, J. C., BENHASSAINE, A., 2008, “Pozzolanic reactivity of silico-aluminous fly ash”, *Particuology*, v. 6, pp. 93–98.

ABD.EL.ALEEM, S., HEIKAL, M., MORSI, W. M., 2014, “Hydration characteristic, thermal expansion and microstructure of cement containing nano-silica”, *Construction and Building Materials*, v. 59, pp. 151–160.

ALIAS, N., NAWANG, M. M. M., GHAZALI, N. A., MOHD, T. A. T., MANAF, S. F. A., SAUKI, A., SHAHRUDDIN, M. Z., RAMLEE, N. A., 2014, “Green Nanoparticle Oil Well Cement from Agro Waste Rice Husk Ash”, *Advances Materials Research*, v. 974, pp. 26-32.

ALIGIZAKI, K., 2006, *Pore structure of cement-base materials - Testing, interpretation and requirements*. 1 ed. New York, Taylor & Francis.

ALP, B., AKIN, S., “Utilization of supplementary cementitious materials in geothermal well cementing”, PROCEEDINGS, *Thirty-Eighth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University*, SGP-TR-198, Stanford, California, USA, 11-13 February 2013.

ALTUN, O., BENZER, H., ENDERLE, U., 2013, “Effects of operating parameters on the efficiency of dry stirred milling”, *Minerals Engineering*, v. 43-44, pp. 58-66.

AMIN, M. S., ABO-EL-ENEIN, S. A., ABDEL RAHMAN, A., 2012, “Artificial pozzolanic cement pastes containing burnt clay with and without silica fume”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 107, pp. 1105-1115.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2002, Standard test method for static modulus of elasticity and Poisson's ratio of concrete in compression: ASTM C 469. USA.

ANJOS, M. A. S., MARTINELLI, A. E., MELO, D. M. A., RENOVATO, T., SOUZA, P. D. P., FREITAS, J. C., 2013, "Hydration of oil well cement containing sugarcane biomass waste as a function of curing temperature and pressure", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 109, pp. 291–297.

ANJOS, M. A. S., MARTINELLI, A. E., MELO, D. M. A., 2011, "Effect of sugarcane biomass waste in cement slurries submitted to high temperature and pressure", *Materials Science and Engineering: A*, v. 529, pp. 49–54.

AUSTIN, L. G., CONHA, F., 1994, *Diseño y simulación de circuitos de molienda y clasificación*. Concepción, Chile.

B

BALTHAR, V. K. C. B. L. M., 2010, *Caracterização físico-química e mecânica de pastas de cimento leves e fibrosas para poços de petróleo*. Tese de D.Sc., PEC/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BALZA, A., PERERA, Y., BRITO, J., HURTADO, A., QUERCIA, G., CORONA, O., COLINA A., BLANCO A., "Nanoparticles usage tendencies in cementing systems for hydrocarbon wells". *Cementing a Sustainable Future: 13th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings - 13th ICCG*, Madrid, España, 3-8 July 2011.

BECKER, J. E., 1987, "Attrition mill fine grinding of advanced ceramic powders". *Conference Advanced Ceramics*, EM87-109, Cincinnati, Ohio, USA, February 1986.

BEL FADHEL, H., FRANCES, C., MAMOURIAN, A., 1999, "Investigations on ultra-fine grinding of titanium dioxide in a stirred media mill", *Powder Technology*, v. 105, pp. 362-373.

- BERRA, M., CARASSITI, F., MANGIALARDI, T., PAOLINI, A. E., SEBASTIANI, M., 2012, “Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes”, *Construction and Building Materials*, v. 35, pp. 666–675.
- BERNHARDT, C., REINSCH, E., HUSEMANN, K., 1999, “The influence of suspension properties on ultra-grinding in stirred ball mills”, *Powder Technology*, v. 105, pp. 357-361.
- BENAICHA, M., ROGUIEZ, X., JALBAUD, O., BURTSCHHELL, Y., ALAOUI, A. H., 2015, “Influence of silica fume and viscosity modifying agent on the mechanical and rheological behavior of self compacting concrete”, *Construction and Building Materials*, v. 84, pp. 103-110.
- BENEZET, J. C., BENHASSAINE, A., 1999, “The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder”, *Powder Technology*, v. 103, pp. 26-29.
- BENEZET, J.-C., BENHASSAINE, A., 2009, “Contribution of different granulometric populations to powder reactivity”, *Particuology*, v. 7, pp. 39-44.
- BENTZ, D. P., 2007, “Transient plane source measurements of the thermal properties of hydrating cement pastes”, *Materials and Structures*, v. 40, n. 10, pp. 1073-1080.
- BEZERRA, U. T., 2006, *Compósitos Portland-biopolímero para cimentação de poços de petróleo*. Tese de D.Sc., UFRN, Natal, RN, Brasil.
- BIRICIK, H., SARIER, N., 2014, “Comparative study of the characteristics of nano silica-, silica fume-and fly ash-incorporated cement mortars”, *Materials Research*, v. 17, pp. 570-582.
- BISHNOI, S. e SCRIVENER, K. L., 2009, “ μ ic: A new platform for modelling the hydration of cements”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, pp. 266-274.
- BOHÁČ, M., PALOU, M., NOVOTNÝ, R., MÁŠILKO, J., VŠIANSKY, D., STANĚK, T., 2014, “Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag-metakaolin blends”, *Construction and Building Materials*, v. 64, pp. 333-341.

- BONAVETTI, V. L., RAHHAL, V. F., 2006 “Interacción de adiciones minerales en pastas de cemento”, *Revista de la Construcción*, v. 5, pp. 33-41.
- BOSMA, M., RAVI, K., VAN DRIEL, W., SCHREPPERS, G. J., 1999, “Design approach to sealant selection for the life of the well”, *SPE Annual Technical*, SPE 56536, Houston, Texas.
- BREITUNG-FAES, S., KWADE, A., 2008, “Nano particle production in high-power-density mills”, *Chemical Engineering Research and design*, v. 86, pp. 390-394.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society*, pp. 309-319.
- BJÖRNSTRÖM, J., MARTINELLI, A., MATIC, A., BÖRJESSON, L., PANAS, I., 2004, “Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement”, *Chemical Physics Letters*, v. 392, pp. 242–248.
- BU, Y., DU, J., GUO, S., LIU, H., HUANG, C., 2016, “Properties of oil well cement with high dosage of metakaolin”, *Construction and Building Materials*, v. 112, pp. 39-48.
- BULLARD, J. W., JENNINGS, H. M., LIVINGSTON, R. A., NONAT, A., SCHERER, G. W., SCHWEITZER, J. S., SCRIVENER, K. L., THOMAS, J. J., 2011, “Mechanisms of cement hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 1208–1223.
- BYUNG-WAN, J., CHANG-HYUN, K., GHI-HO, T., JONG-BIN, P., 2007, “Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles”, *Construction and Building Materials*, v. 21, pp. 1351–1355.

C

- CAMPOS, G., et al., 2005, *PROCELAB – Procedimentos e Métodos de Laboratório destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos*. Petrobras/Schlumberger/Halliburton/BJ Service, Rio de Janeiro.

- CARREÑO, N. L. V., GARCIA, I. T. S., et al., 2008, “Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia”, *Química Nova*, v. 31, n. 5, pp. 962-968.
- CELEP, O., ASLAN, N., ALP, I., TASDEMIR, G., 2011, “Optimization of some parameters of stirred mill for ultra-fine grinding of refractory Au/Ag ores”, *Powder Technology*, v. 28, pp. 121-127.
- CELEP, O., YACIZI, E. Y., 2013, “Ultrafine grinding of silver plant tailings of refractory ore using vertical stirred media mill”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 23, pp. 3412-3420.
- CHAIPANICH, A., NOCHAIYA, T., 2010, “Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 99, pp. 487-493.
- CHANG, T.-P., SHIH, J.-Y., YANG, K.-M., HSIAO, T.-C., 2007, “Material properties of Portland cement paste with nano-montmorillonite”, *Journal of Materials Science*, v. 42, pp. 7478–7487.
- CHOO LAEI, M., RASHIDI, A. M., ARDJMAND, M., YADEGARI, A., SOLTANIAN, H., 2012, “The effect of nanossilica on the physical properties of oil well cement”, *Materials Science Engineering A*, V. 538, pp. 288-294.
- CHO, H., WATERS, M. A., HOGG, R., 1996, “Investigation of the grind limit in stirred-media milling”, *International Journal Mineral Processing*, v. 44-45, pp. 607-615.
- CHOI, H., LEE, W., KIM, S., 2009, “Effect of grinding aids on the kinetics of fine grinding energy consumed of calcite powders by a stirred ball mill”, *Advanced Powder Technology*, v. 20, pp. 350-354.
- COOK, R. A., KENNETH, C. H., 1999, “Mercury porosimetry of hardened cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 29, n. 6, pp. 933-943.
- CORDEIRO, G. C., 2006, *Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concretos*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R., 2008, “Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars”, *Cement and Concrete Composites*, v. 30, pp. 410–418.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R., 2009, “Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, pp. 110-115.
- CORDEIRO, G. C., TAVARES, L. M., TOLEDO FILHO, R. D., 2016, “Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification”, *Cement and Concrete Research*, v. 89, pp. 269-275.
- CORDEIRO, G. C., KURTIS, K. E., 2017, “Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity”, *Cement and Concrete Research*, v. 97, pp. 41-49.
- COLLODETTI, G., REPETTE, W. L., HOTZA, D., GLEIZE, P. J. P., “Influence of nano-silica addition on rheological properties of Portland cement pastes”. *Cementing a Sustainable Future: 13th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings - 13th ICCC*, Madrid, España, 3-8 July 2011.
- COUTO, G. G., 2006, *Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono*. Tese de M.Sc., UFP, Paraná, PR, Brasil.
- CYR, M., LAWRENCW, P., RINGOT, E., 2005, “Mineral admixtures in mortars quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, pp. 719-730.
- CYR, M., TAGNIT-HAMOU, A., 2001, “Particle size distribution of fine powders by LASER diffraction spectrometry. Case of cementitious materials”, *Materials and Structures*, v. 34, pp. 342-350.

D

- DE AZEVEDO, A. F. F. L. C., 2002, *Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes*. Tese de Ph.D., Universidade do Minho, Minho, Portugal.

DE CASTRO, A. L., PANDOLFELLI, V. C., 2009, “Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil”, *Cerâmica*, v. 55, pp. 18-32

DE FARIAS, E C., DOS ANJOS, M. A. S., “Influencia da amorficidade de aditivos minerais na formação do C-S-H”. *IX Congresso de iniciação Científica do IFRN - IX CONGIC*, Rio Grande do Norte, Brasil, 4–6 Julho 2013.

DING, H., LU, S.-C., DENG, Y.-X., DU, G.-X., 2007, “Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 17, pp. 1100-1104.

Disponível em: http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html.
Acesso em: 10 jan. 2015 16:30:30.

E

EL-GAMAL, S. M. A., AMIN, M. S., RAMADAN, M., 2017, “Hydration characteristics and compressive strength of hardened cement pastes containing nano-metakaolin”, *Housing and Building National Research Center Journal*, v. 13, pp.114-121

F

FAIRBAIRN, E. M. R., DE PAULA, T. P., CORDEIRO, G. C., AMERICANO, B. B., TOLEDO FILHO, R. D., 2012, “Avaliação da Substituição Parcial de Clínquer por Cinza de Bagaço de Cana: Redução de emissão de CO₂ e Potencial de Créditos de Carbono”, *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 3, n. 2, pp. 50–67.

FRIAS, M., CABRERA, J., 2001, “Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C”, *Cement and Concrete Research*, v. 31, pp. 519-527.

FLORES, Y. C., 2010, *Produção de aditivos minerais finos a nanométricos por moagem de alta energia e avaliação de sua atividade pozolânica*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FONTES, C. M. A., 2008, *Utilização das cinzas de lodo de esgoto e de resíduo sólido urbano em concretos de alto desempenho*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

G

GAITERO, J. J., CAMPILLIO, I., GUERRERO, A., 2008, “Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles”, *Cement and Concrete Research*, v. 38, pp. 1112-1118.

GOKCEN H. S., CAYIRLI, S., UCBAS, Y., KAYACI, K., 2015, “The effect of grinding aids on dry micro fine grinding of feldspar”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 136, pp. 42-44.

GARCIA, F., BOLAY, N. L., TROMPETTE, J.-L., FRANCES, C., 2004, “On fragmentation and agglomeration phenomena in ultrafine wet grinding process: the role of polyelectrolyte additives”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 74S, pp. S43-S54.

GARCIA, J. R., DE OLIVEIRA, I. R., PANDOLFELLI, V. C., 2007, “Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio”, *Cerâmica*, v. 53, pp. 42-56.

GONZALEZ, G., SAGARZAZU, A., VILLALBA, R., 2000, “Study of the mechanochemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD”, *Materials Research Bulletin*, v. 35, pp. 2295-2308.

GONÇALVES, J. P., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIN, M. R., 2008, “Evaluation of magnesium sulphate attack in mortar-metakaolin system by thermal analysis”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 94, pp. 2511-2516.

H

HARSH, S., ARORA, A.K., ALI, M.M., VASUDEVA, M., “Investigations on nanosilica blended cements”, *Cementing a Sustainable Future: 13th International Congress*

on the Chemistry of Cement Proceedings - 13th ICCC, Madrid, España, 3-8 July 2011.

- HASEGAWA, M., KIMATA, M., SHIMANE, M., SHOJI, T., TSURUTA, M., 2001, “The effect of liquid additives on dry ultrafine grinding of quartz”, *Powder Technology*, v. 114, pp. 145-151.
- HE, X., SHI, X., 2008, “Chloride permeability and microstructure of Portland cement mortars incorporating nanomaterials”, In: *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, No. 2070, Transportation Research Board of the National Academies*, pp. 13–21, Washington, DC.
- HE, M., WANG, Y., FORSSBERG, E., 2004, “Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review”, *Power Technology*, v. 147, pp. 94-112.
- HEINOLD, T., ROBERT, L., DILLENBECK, L., MURRAY, J., ROGERS, J., 2002, “The effect of key cement additives on the mechanical properties of normal density oil and gas well cement systems”, *SPE Asia Pacific Oil and Gas*, SPE 77867, Melbourne, Australia.
- HOU, P., KAWASHIMA, S., KONG, K., CORR, D., J., QIAN, J., SHAH, S. P., 2013, “Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property”, *Composites: Part B*, v. 45, pp. 440–448.
- HOU, P., QIAN, J., CHENG, X., SHAH, S. P., 2015, “Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-based materials”, *Cement and Concrete Composites*, v. 55, pp. 250–258.
- HOUIVET, D.; BERNARD, J; HAUSSONNE, J., 2003, “Ultrafine grinding of powder oxides aqueous slurries with a controlled viscosity”, *Electroceramics IX*, pp. 222
- HÖLZER, G., FRITSCH, M., DEUTSCH, M., HÄRTWIG, J., FÖRSTER, E., 1997, “K Alpha_{1,2} and K Beta_{1,3} X-Ray Emission Lines of the 3d Transition Metals”, *Physical Review A* 56, n. 6, pp. 4554-4568.

I

ICDD, 2012, International Centre for Diffraction Data - PDF4+ Relational Powder Diffraction File, Newton Square.

IKEYA, T., SENNA, M., 1987, "Amorphization and phase transformation of niobium pentoxide by fine grinding", *Journal of Materials Science*, v. 22 pp. 2497-2502.

J

JALAL, M., MANSOURI, E., SHARIFIPOUR, M., POULADKHAN, A. R., 2012, "Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles", *Materials and Design*, v. 34, pp. 389-400.

JANKOVIC, A., 2001, "Media stress intensity analysis for vertical stirred mills", *Minerals Engineering*, v. 14, n. 10, pp. 1177-1186.

JANKOVIC, A., 2003, "Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills", *Minerals Engineering*, v. 16, pp. 337-345.

JAYAPALAN, A. R. P., 2013, *Properties of cement-based materials in the presence of nano and microparticle additives*. Ph. D. dissertation, Georgia Institute of Technology, Georgia, USA.

JAYASUNDARA, C. T., YANG, R. Y., YU, A. B., 2012, "Effect of the media on grinding performance in stirred mills Minerals Engineering", *Minerals Engineering*, v. 33, pp. 66-71.

JIANGUO, H., WANG, K., SHI, J., WANG, Y., 2014, "Influence of sodium aluminate on cement hydration and concrete properties", *Construction and Building Materials*, v. 64, pp. 342-349.

JO, B.-W., KIM, C.-H., TAE, G.-H., PARK, J.-B., 2007, "Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles", *Construction and Building Materials*, v. 21, pp. 1351-1355.

JUILLAND, P., GALLUCCI, E., FLATT, R., SCRIVENER, K., 2010, “Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 40, pp. 831–844.

K

KADRI, E.-H., DUVAL, R., 2009, “Hydration heat kinetics of concrete with silica fume”, *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 388–3392.

KANTRO, L. D., 1980, “Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste: a miniature slump test”, *Cement, Concrete and Aggregates*, v. 2, pp. 95-102.

KLIMPEL, R. R., 1999, “The selection of wet grinding chemical additives based on slurry rheology control”, *Powder Technology*, v. 105, pp. 430-435.

KWADE, A., BLECHER, L., SCHWEDES, J., 1996, “Motion and intensity of grinding beads in a stirred media mill, Part 2: Stress intensity and its effect on comminution”, *Powder Technology*, v. 86 pp. 69-76.

KWADE, A., SCHWEDES, J., 1997, “Wet comminution in stirred media mills”, *KONA*, v. 15, pp. 91-102.

KWADE, A., 2004, “Mill selection and process optimization using a physical grinding model”, *International Journal of Mineral Processing*, v.74S, pp. S93-S101.

KWADE, A., SCHWEDES, J., 2007, “Chapter 6 - Wet grinding in stirred media mills”, *Handbook of Power Technology*, v.12, pp. 251-382.

KHODAEAN, A., VIPULANANDAN, C., RICHARDSON, D., Effect of metakaolin on the electrical resistivity of modified oil well cement”. *Proceedings, Center for Innovative Grouting Material and Technology (CIGMAT) – Conference and Exhibition*, Houston, Texas, USA, May 2013.

KNIEKE, C., SOMMER, M., PEUKERT, W., 2009, “Identifying the apparent and true grinding limit”, *Power Technology*, v. 195, pp. 25-30.

KNIEKE, C., STEINBORN, C., ROMEIS, S., PEUKERT, W., BREITUNG-FAES, S., KWADE, A., 2010, “Nanoparticle production with stirred-media mills:

opportunities and limits”, *Chemical Engineering Technology*, v. 33, n. 9, pp. 1401-1411.

KOCH, C. C., 2003, “Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods”, *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 5, pp. 91-99.

KOCABA, V., *Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags*, PhD dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 2009.

KOCABA, V., GALLUCI, E., SCRIVENER, K. L., 2012, “Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, pp. 511-525.

KONTOLEONTOS, F., TSAKIRIDIS, P. E., MARINOS, A., KALOIDAS. V., KATSIOTI. M., 2012, “Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: physicochemical and microstructural characterization”, *Construction and Building Materials*, v. 35, pp. 347–360.

KORPA, A., KOWALD, T., TRETTIN, R., 2008, “Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives”, *Cement and Concrete Research*, v. 38, pp. 955-962.

KOSTIC, E., KISS, S. BOSKOVIC, S., ZEC, S., 1997, “Mechanical activation of the gamma to alpha transition in Al_2O_3 ”, *Powder Technology*, v. 91, pp. 49-54.

L

LAND G., STEPHAN, D., 2012, “The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement”, *Journal of Materials Science*, v. 47, pp. 1011–1017.

LAND G., STEPHAN, D., 2015, “Controlling cement hydration with nanoparticles”, *Cement and Concrete Composites*, v. 57, pp. 64-67.

- LAWRENCE, P., CYR, M., M., RINGOT, E., 2003, “Mineral admixtures in mortars - effect of inert materials on short-term hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, pp. 939-1947.
- LEE, H. K., LEE, K. M., KIM, Y. H., YIM, H., BAE, D. B., 2004, “Ultrasonic in-situ monitoring of setting process of high-performance concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 34, pp. 631-640.
- LI, H., XIAO, H. G., YUAN, J., OU, J., 2004, “Microstructure of Cement Mortar with Nano-particles”, *Composites Part B: Engineering*, v. 35, pp. 185-189.
- LICHTER, J. K. H., DAVEY, G., “Selection and sizing of ultrafine and stirred grinding mills”. In: *Advances in Comminution, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.* pp. 69-85, 2006.
- LILKOV, V., ROSTOVSKY, I., PETROV, O., TZVETANOVA, Y., SAVOV, P., 2014, “Long term study of hardened cement pastes containing silica fume and fly ash”, *Construction and Building Materials*, v. 60, pp. 48-56.
- LI, M., DENG, S., MENG, F., HAO, J., GUO, X., 2017, “Effect of nanossilica on the mechanical properties of oil well cement at low temperature”, *Magazine of Concrete Research*, v. 69, n. 10, pp. 493-501.
- LIU, J., LI, Y., OUYANG, P., YANG, Y., 2015, “Hydration of the silica fume-Portland cement binary system at lower temperature”, *Construction and Building. Materials*, v. 93, pp. 919–925.
- LOTHENBACH, B., WINNEFELD, F., ALDER, C., WIELAND, E., LUNK, P., 2007, “Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 37, pp. 483-491.
- LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R. D., 2011, “Supplementary cementitious materials”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 1244-1256.

M

- MANKOSA, M. J., ADEL, G. T., YOON, R. H., 1986, “Effect of media size in stirred ball mill grinding of coal”, *Powder Technology*, v. 49, pp. 75-82.
- MARTINS, P., 2009, “Nanotecnologia e meio ambiente para uma sociedade sustentável”, *Estudios Sociales*, v. 17, n. 34, p. 293-309.
- MASSAZZA, F., 1998, “Pozzolana and pozzolanic cements”. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4 ed. Chapter 10, Oxford, Inglaterra, Elsevier Ltda., 1998.
- MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M., 2008, *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais*. 3 ed. São Paulo, Pini.
- MENDE, S., STENGER, F., PEUKERT, W., SCHWEDES, J., 2003, “Mechanical production and stabilization of submicron particle in stirred media mills”, *Powder Technology*, v. 132, pp. 64-73.
- METSO MINERALS, 2005, *Manual de britagem*. 6 ed. São Paulo, Metso Minerals.
- MINDESS, S., YOUNG, J. F., DARWIN, D., 2002, *Concrete*. 2 ed. New Jersey, Prentice Hall.
- MIRANDA, C. R., 1995, *Estudo da resistência do cimento ao ataque de soluções ácidas*. Tese de M.Sc., PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MIRANDA, C. R., 2008, *Pastas de cimento de alta compactidade para poços de petróleo - processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química*. Tese de D.SC., IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MITCHELL, R. F., MISKA S. Z., 2011, *Fundamentals of drilling engineering*. SPE Textbook series v. 12. USA, Society of Petroleum Engineers.
- MONTGOMERY, D. C., 1997, *Design and analysis of experiments*. 8 ed. New York, Wiley.

- MORSY, M. S., 2005, “Effect of temperature on hydration kinetics and stability of hydration phases of metakaolin–lime sludge–silica fume system”, *Ceramics*, v. 49, pp. 225-229.
- MORSY, M. S., ALSAYED, S. H., AQEL, M., 2010, “Effect of nano-clay on mechanical properties and microstructure of ordinary Portland cement mortar”, *International Journal of Civil and Environmental Engineering IJCEE-IJENS*, v. 10, n. 1.
- MORSY, M. S., AL-SALLOUM, Y. A., ABBAS, H., ALSAYED, S. H., 2012, “Behavior of blended cement mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures”, *Construction and Building Materials*, v. 35, pp. 900–905.
- MORSY, M. S., AL-SALLOUM, Y., ALMUSALLAM, T., 2014, “Effect of nano-metakaolin addition on the hydration characteristics of fly ash blended cement mortar”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 116, pp. 845–852.
- MUCSI, G., RÁCZ, Á., MÁDAI, V., 2013, “Mechanical activation of cement in stirred media mill”, *Powder Technology*, v. 235, pp. 163-172.
- MULLER, A. C. A., SCRIVENER, K. L., SKIBSTED, J., GAJEWICZ, A. M., MCDONALD, P. J., 2015, “ Influence of silica fume on the microstructure of cement pastes: New insights from H NMR relaxometry”, *Cement Concrete Research*, v. 74, pp. 116–125.
- MULLER, D.T, DILLENBECK, R. L., 1991, “The versatility of silica fume as an oilwell cement admixture”, *SPE Production Operations Symposium*, SPE 21688, Oklahoma City, Oklahoma.

N

- NELSON, E. B., 1990, *Well cementing*. 1 ed. Saint-Etienne, Schulumberger Educational Services.
- NELSON, E. B., GUILLOT, D., 2006, *Well cementing*. 2 ed. Sugar Land: Texas, Schulumberger Educational Services.

NILI, M., EHSANI, A., SHABANI, K., “Influence of nano-SiO₂ and microsilica on concrete performance”. *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Ancona, Italy, 28-30 June 2010.

NILI, M., EHSANI, A., 2015, “Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume”, *Materials and Design*, v. 75 pp. 174–183.

NITA, C., JOHN, V. M., 2007, *Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica ativa*. In: Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil; BT/PCC/451, São Paulo, SP.

O

ODLER, I., “Hydration, setting and hardening of Portland cement”. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4 ed., chapter 6, Oxford, Inglaterra, Elsevier Ltda., 1998.

ONEHOJA, K., BREITUNG-FAES, S., KINNUNEN, P., ILLIKAINEN, M., SAA, J., KWADE, A., NIINIMAKI, J., 2014, “Ultrafine grinding of limestone with sodium polyacrylates as additives in ordinary Portland cement mortar”, *Chemical Engineering Technology*, v. 37, n. 5, pp. 787-794.

P

PALANIANDY, S., AZIZLI, K. A. M., HUSSIN, H., HASHIM, S. F. S., 2007, “Study on mechanochemical effect of silica for short grinding period”, *International Journal Mineral Processing*, v. 82, pp. 195-202.

PANG, X., BOUL, P. J., JIMENEZ, W. C., 2014, “Nanosilicas as accelerators in oilwell cementing at low temperatures”, *IADC/SPE Drilling Conference*, SPE 168037, Fort Worth, Texas.

PATEL, C. M., MURTHY, Z. V. P., CHAKRABORTY, M., 2012, “Effects of operating parameters on the production of barium sulfate nanoparticles in stirred media mill”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 18, pp. 1450–1457.

POURGHARAMANI, P., FORSSBERG, E., 2006, “Comparative study of microstructural characteristics and stored energy of mechanically activated hematite in different grinding environments”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 79, pp. 120-139.

POURGHARAMANI, P., ALTIN, E., MALLEMBAKAM, M. R., PEUKERT, W., FORSSBERG E., 2008, “Microstructural characterization of hematite during wet and dry millings using rietveld and XRD line profile analyses”, *Powder Technology*, v. 186, pp. 9-21.

Q

QUERCIA, G., HÜSKEN, G., BROUWERS, H.J.H., 2012, “Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, pp. 344–357.

QING, Y, ZENAN, Z., DEYU, K., RONGSHEN, C., 2007, “Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume”, *Construction and Building Materials*, v. 21, pp. 539–545.

R

RAHHAL, V., TALERO, R., 2005, “Early hydration of Portland cement with crystalline mineral additions”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, pp. 1285–1291.

RAHHAL, V., TALERO, R., 2009, “Calorimetry of Portland cement with silica fume, diatomite and quartz additions”, *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 3367-3374.

RAKI, L., BEAUDOIN, J., ALIZADEH, R., MAKAR, J., SATO, T., 2010, “Review: Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology”, *MDPI Journal Materials*, pp. 918-942.

RAMACHANDRAN, V.S., “Thermal Analysis”, In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*

–*Principles, Techniques, and Application*, 1 ed., chapter 4, New Jersey, U.S.A, Noyes Publications, 2001.

RENPU, W, 2016, *Engenharia de completção de poços*. Tradução 3 ed. Rio de Janeiro, Elsevier Ltda.

ROCHA. C. A., 2015, *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 D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ROJAS, M. F.; CABRERA, J., 2002, “The effect of temperature on the hydration rate and stability of hydration phases of metakaolin – lime – water systems”, *Cement and Concrete Research*, v. 32, pp. 133-138.

ROMANO, R. C. O., SCHREURS, H., JOHN, V. M., PILEGGI, R. G., 2008, “Influência da técnica de dispersão nas propriedades de sílica ativa”, *Cerâmica*, v. 54, pp. 456-461.

ROSSEN, J. E., LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K. L., 2015, “Composition of C–S–H in pastes with increasing levels of silica fume addition”, *Cement and Concrete Research*, v. 75, pp. 14-22.

S

SALAH, A., ABO-EL-ENEIN., ABBAS, R., EZZAT, E.-S., 2010, “Propiedades y durabilidad de los cementos adicionados con metacaolín”, *Materiales de Construcción*, v. 60, n. 299, pp. 21-35.

SAKAI, E., KASUGA, T., SUGIYAMA, T., ASAGA, K., DAIMON, M., 2006, “Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement”, *Cement and Concrete Research*, v. 36, pp. 2049-2053.

SAKTHIVEL, S., KRISHNAN, V. V., PITCHUMANI, B., 2008, “Influence of suspension stability on wet grinding for production of mineral nanoparticles”, *Particuology*, v. 6, pp. 120-124.

- SALTHIVEL, S., VENKATESH, P. R., 2012, “Solid state synthesis of nano-mineral particles”, *International Journal of Mining Science and Technology*, v. 22, pp. 651-655.
- SANTRA, A., BOUL, P. J., PANG, X., 2012, “Influence of nanomaterials in oilwell cement hydration and mechanical properties”, *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference*, SPE 156937, Noordwijk, The Netherlands.
- SCHILDE, C. N., BREITUNG-FAES, S., KAMPEN, I., KWADE, A., 2013, “Grinding kinetics of nano-sized particles for different electrostatic stabilizing acids in a stirred media mill”, *Powder Technology*, v. 235, pp. 1008–1016.
- SCHÖNERT, K., 1991, “Advances in comminution fundamentals and impacts on technology”, *Aufbereitungs - Technik*, v. 32, n. 9, pp. 487-494.
- SILER, P., KRATKY, J., DE BELIE, N., 2012, “Isothermal and solution calorimetry to assess the effect of superplasticizers and mineral admixtures on cement hydration”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 107, pp. 313–320.
- SHAHRIAR, A., NEHDI, M. L., 2012, “Optimization of rheological properties of oil well cement slurries using experimental design”, *Materials and Structures*, v. 45, pp. 1403-1423.
- SHVARZMAN, A., KOVLER, K., GRADER, G., SHTER, G., 2003, “The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite”, *Advances in Cement Research*, v. 33, pp. 405-416.
- SHRIVASTAVA, A., SAKTHIVEL, S., PITCHUMANI, B., RATHORE, A.S., 2011, “A statistical approach for estimation of significant variable sin wet attrition milling”, *Power Technology*, v. 211, pp. 46-53.
- SCRIVENER, K. L. e NONAT, A., 2011, “Hydration of Cementitious Materials, Present and Future”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 651–665.
- SINGH, L. P., KARADE, S. R., BHATTACHARYYA, S. K., AHALAWAT, S., 2013, “Beneficial role of nanossilica in cement based materials – A review”, *Construction and Building Materials*, v. 47, pp. 1069–1077.

- SHIH, J.-Y., CHANG, T.-P., HSIAO, T.-C., 2006, “Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 424, pp. 266–274.
- SHI, C., WANG, D., WU, L., WU, W., 2015, “The hydration and microstructure of ultra high-strength concrete with cement–silica fume–slag binder”, *Cement and Concrete Composites*, v. 61, pp. 44–52.
- SEFFF, L., LABRINCHA, J.A., FERREIRA, V.M., HOTZA, D., REPETTE, W.J., 2009, “Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 2487–2491.
- SEFFF, L., HOTZA, D., REPETTE, W. L., FERREIRA, V. M., LABRINCHA, J. A., 2010, “Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design”, *Construction and Building Materials*, v. 24, pp. 1432–1437.
- SEFFF, L., HOTZA, D., LUCAS, S., FERREIRA, V. M., LABRINCHA, J. A., 2012, “Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 532, pp. 354-361.
- SIKONG, L., HASHIMOTO, H., YASHIMA, S., 1990, “Breakage behavior of fine particles of brittle minerals and coals”, *Powder Technology*, v. 61, pp. 51-57.
- SOBOLEV, K., FERRADA, G. M., 2005a, “How nanotechnology can change the concrete world, Part one of a two-part series”, *American Ceramic Society Bulletin*, v. 84, n. 10, pp. 14-18.
- SOBOLEV, K., FERRADA, G. M., 2005b, “How nanotechnology can change the concrete world, Part two of a two-part series”, *American Ceramic Society Bulletin*, v. 84, n. 11, pp. 16-20.
- SOLTANIAN, H., MORTAZAVI, A. R., 2016, “The Use of nanoaccelerator in cement slurries in low temperature well conditions”, *Journal of Petroleum Science and Technology*, v. 6, pp. 109-114.

SOUZA, P. P., SOARES, R. A., ANJOS, M. A., FREITAS, J. O., MARTINELLI, A. E., MELO, D. F., 2012, “Cement slurries of oil wells under high temperature and pressure: the effects of the use of ceramic waste and silica flour”, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 6, n. 3, pp. 105-113.

SOUZA, P, S, L., DAL MOLIN, D. C. C., 2002, “Estudo da viabilidade do uso de argilas calcinadas, como metacaulim de alta reatividade (MCAr)”, *Revista Engenharia Civil-UM*. v. 15, pp. 45-54.

SMITH, D. K., 1980, “Silica flour-mechanism for improving cementing composition for high-temperature well conditions”, *Petroleum Engineering*, v. 52, pp. 43-48.

STENGER, F., GOTZINGER, M., JAKOB, P., PEUKERT, W., 2004, “Mechanochemical changes of nanosized α -Al₂O₃ during wet dispersion in stirred ball mills”, *Particle and Particle Systems Characterization*, v. 21, pp. 31-38.

STENGER, F., MENDE, S., SCHWEDES, J., PEUKERT, W., 2005a “Nanomilling in stirred media mills”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 4557-4565.

STENGER, F., MENDE, S., SCHWEDES, J., PEUKERT, W., 2005b “The influence of suspension properties on the grinding behavior of alumina particles in the submicron size range in stirred media mills”, *Powder Technology*, v. 156 pp. 103-110.

T

TAVARES, L. M. M., 2005, *Operações unitárias em processamento mineral – Uma introdução aos aspectos teóricos e práticos da preparação de matérias-primas minerais*. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

TAVARES, L. M. M., CABRAL, A. J. O., OGASAWARA, T., 2001, “Preparação de óxido de ferro sub-micrométrico para aplicação em cerâmicas magnéticas por moagem de alta energia”, *Matéria - UFRJ*, v. 6, pp. 1-7.

TAVAKOLI, D., HEIDARI, A., 2013, “Properties of concrete incorporating silica fume and nano-SiO₂”, *Indian Journal of Science and Technology*, v. 6, pp. 3946-3950.

- TAYLOR, H. F. W., 1950, “Hydrated Calcium Silicates. Part I. Compound Formation at Ordinary Temperatures”, *Journal of the Chemistry Society*, pp. 3682-3690.
- TAYLOR, H. F. W., 1990, *Cement Chemistry*. 1 ed. London, Academic Press.
- TOBÓN, J. I., RESTREPO, O. J., BORRACHERO, M. V., PAYÁ J., “Evaluation of compressive strength and durability on Portland cement blended with nanosilica”. *Cementing a Sustainable Future: 13th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings - 13th ICCG*, Madrid, España, 3-8 July 2011.
- TOBÓN, J. I., RESTREPO, O. J., BERNABEU, J. 2007, “Adición de nanopartículas al cemento Portland”, *Dyna*, v. 152, pp. 277-291.
- TOTOU, A. R., PEREIRA, C. A., MACHADO, P. G. F., BALTAR, C. A. M., 2011, “Efeito da dispersão em polpas de minérios itabiríticos”, *REM: Revista Escola de Minas*, v. 64, n. 2, pp. 227-232.
- TORAMAN, O. Y., KATIRCIOGLU, D., 2011, “A study on the effect of process parameters in stirred ball mill”, *Advanced Powder Technology*, v. 22 pp. 26–30.
- THOMAS, J. J., BIERNACKI, J. J., BULLARD, J. W., BISHNOI, S., DOLADO, J. S., SCHERER, G. W., LUTTGE, A., 2011, “Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development”, *Cement and Concrete Research*, v.41, pp. 1257-1278.
- THOMAS, J. E., 2001, *Fundamentos de engenharia do petróleo*. Rio de Janeiro, Interciência-Petrobrás.
- THOMAS, J. J., JENNINGS, H. M., CHEN, J. J., 2009, “Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, pp. 4327–4334.

V

- VORKINN, P. B., SANDERS, G. S., 1993, “Cement slurry qualification, field mixing and quality assurance procedures for coiled - tubing squeeze operations in prudhoe bay, Alaska”, *Western Regional Meeting*, SPE 26089, Anchorage, Alaska, USA.

W

WANG, Y., FORSSBERG, E., 2006, "Production of carbonate and silica nano-particles in stirred bead milling", *International Journal of Mineral Processing*, v. 81, pp. 1-14.

WELLENKAMP, F. J., 1999, *Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão*. 1 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT.

WILLS, B. A., NAPIER-MUNN, T. J., 2006, *Mineral Processing Technology - An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*, 7 ed. Elsevier Ltda.

WONGKEO, W., CHAIPANICH, A., 2010, "Compressive strength, microstructure and thermal analysis of autoclaved and air cured structural lightweight concrete made with coal bottom ash and silica fume", *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, pp. 3676-3684.

Y

YOUNG, J. F., MINDESS, S., GRAY, R. J., BENTUR, A., 1998, *The Science and Technology of Civil Engineering Materials*, 1 ed. New Jersey, Prentice Hall.

YOKOYAMA, T., HUANG, C.C., 2005, "Nanoparticle technology for the production of functional materials", *KONA*, n. 23.

Z

ZAPATA, L. E., PORTELA, G., SUÁREZ, O. M., CARRASQUILLO, O., 2013, "Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions", *Construction and Building Materials*, v. 41, pp. 708-716.

ZHENG, J., HARRIS, C. C., SOMASUNDARAN, P., 1996, "A study on grinding and energy input in stirred media mills", *Powder Technology*, v. 86, pp. 171-178.

ZHANG, M.-H., ISLAM, J., PEETHAMPARAN, S., 2012, “Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag”, *Cement and Concrete Composites*, v. 34, pp. 650-662.

ZHANG, J., WEISSINGER, E. A., PEETHAMPARAN, S., SCHERER, G. W., 2010, “Early hydration and setting of oil well cement”, *Cement and Concrete Research*, v. 40, pp. 1023-1033.

ZHANG, J., SCHERER, G. W., 2011, “Comparison of methods for arresting hydration of cement”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 1024–1036.

ZHANG, Y., ZHANG, W., SHE, W., MA, L., ZHU, W., 2012, “Ultrasound monitoring of setting and hardening process of ultra-high performance cementitious materials”, *NDT&E International*, v. 47, pp. 177-184.

ZYGANITIDIS I, STEFANIDOU M, KALFAGIANNIS N, LOGOTHETIDIS S., 2011, “Nanomechanical characterization of cement-based pastes enriched with SiO₂ nanoparticles”. *Materials Science and Engineering: B*, v. 176, pp. 1580–1584.

T

TRISTÃO, F. A., 2005, *Influência dos parâmetros texturais das areias nas propriedades das argamassas mistas de revestimento*. Tese de D.Sc., PPGEC/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

VII. ANEXOS

VII.1. Moagem do quartzo

Os parâmetros de operação para o estudo das moagens estão indicados na Tabela VII-1.

Tabela VII-1. Parâmetros de operação dos ensaios das moagens ultrafinas do quartzo

Ensaio	Moagens a úmido				Parâmetros do Moinho		Cargas Moedoras		
	% sólidos (m/m)	Enchimento (J)	Reagente dispersante (kg/t)	Mudança do pH	Velocidade 1 (rpm)	Tempo 1 (min)	Tipo 1	Tamanho 1 (mm)	Densidade 1 (g/cm ³)
1	40,96	60	Água deionizada	10	300	60	NSi	5	3,2
2	40,96	60	Água deionizada	-	300	60	NSi	5	3,2
3	40,96	60	Água deionizada	12	300	60	NSi	5	3,2
4	40,96	60	HMPNa 46,4	-	300	60	NSi	5	3,2
5	40,96	60	HMPNa 11,6	-	300	60	NSi	5	3,2

NSi nitreto de silício

As primeiras moagens da sílica 325# foram realizadas alterando o meio dispersante, primeiramente, modificando o pH entre 10 e 12 (devido ao seu ponto isoelétrico igual a 1,8), com solução de NaOH (1M e 0,1M). Em uma segunda campanha de testes, o meio dispersante foi alterado com adição do hexametáfosfato de sódio (HMPNa 11,6 kg/t e 46,4 kg/t).

Na Figura VII-1a é ilustrado as distribuições de tamanho de partículas obtidas para o quartzo (sílica 325#) submetidas aos ensaios de moagem com modificação do pH (10 e 12) e sem modificação do meio de moagem (apenas com água deionizada apresentando um pH natural de 5,5), as condições operacionais estão indicadas na Tabela VII-1 (ensaios 1, 3 e 2, respectivamente). Na Figura VII-1b, ilustra-se as distribuições granulométricas aplicando o reagente dispersante HMPNa (ensaios 4 e 5 da Tabela VII-1). Observa-se que as distribuições granulométricas são similares, não obtendo ganho significativo entre ambos os valores de pH e o dispersante HMPNa, e a amostra, sem alteração do meio de moagem. Isto pode ser atribuído por dois motivos: o primeiro pelo fato do tempo de

moagem ser curto, e assim não ocorrer o efeito da aglomeração, e o segundo, pelas condições operacionais (as cargas moedoras, o grau de enchimento, e a velocidade de rotação) não contribuírem o suficiente para a quebra das partículas.

Após completar os 60 minutos de moagem o pH final teve uma queda aproximada de 13% em relação ao pH inicial (pH 10 e 12). As polpas produzidas com o HMPNa apresentaram melhores características de manuseio devido a sua maior fluidez (facilidade de homogeneizar quando precipitado) e redução da aglomeração devido à precipitação do pó moído. Contudo, nota-se que não houve um ganho significativo quando as duas dosagens utilizadas são comparadas entre si.

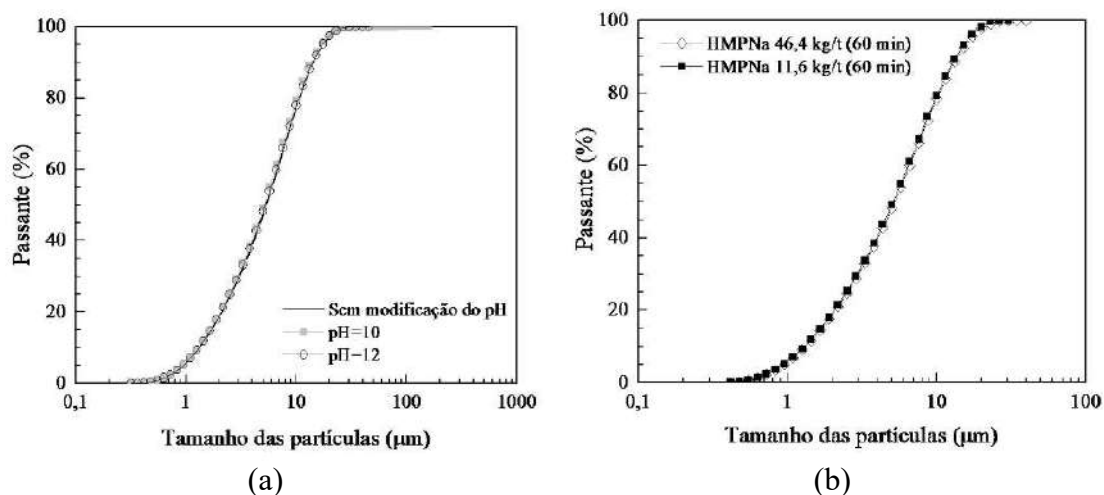


Figura VII-1. Curvas das distribuições granulométricas da sílica moída no moinho atritor sendo o médio de moagem: água deionizada sem modificação do pH e mudando o pH (10 e 12) (a) e com auxílio do reagente dispersante de HMPNa (b)

VII.2. Curvas de tensão deformação das pastas

As curvas tensão *versus* deformação das Pastas P-QZ1, P-MK1, P-SA e P-NS estão apresentadas na Figura VII-2 e Figura VII-3, respectivamente.

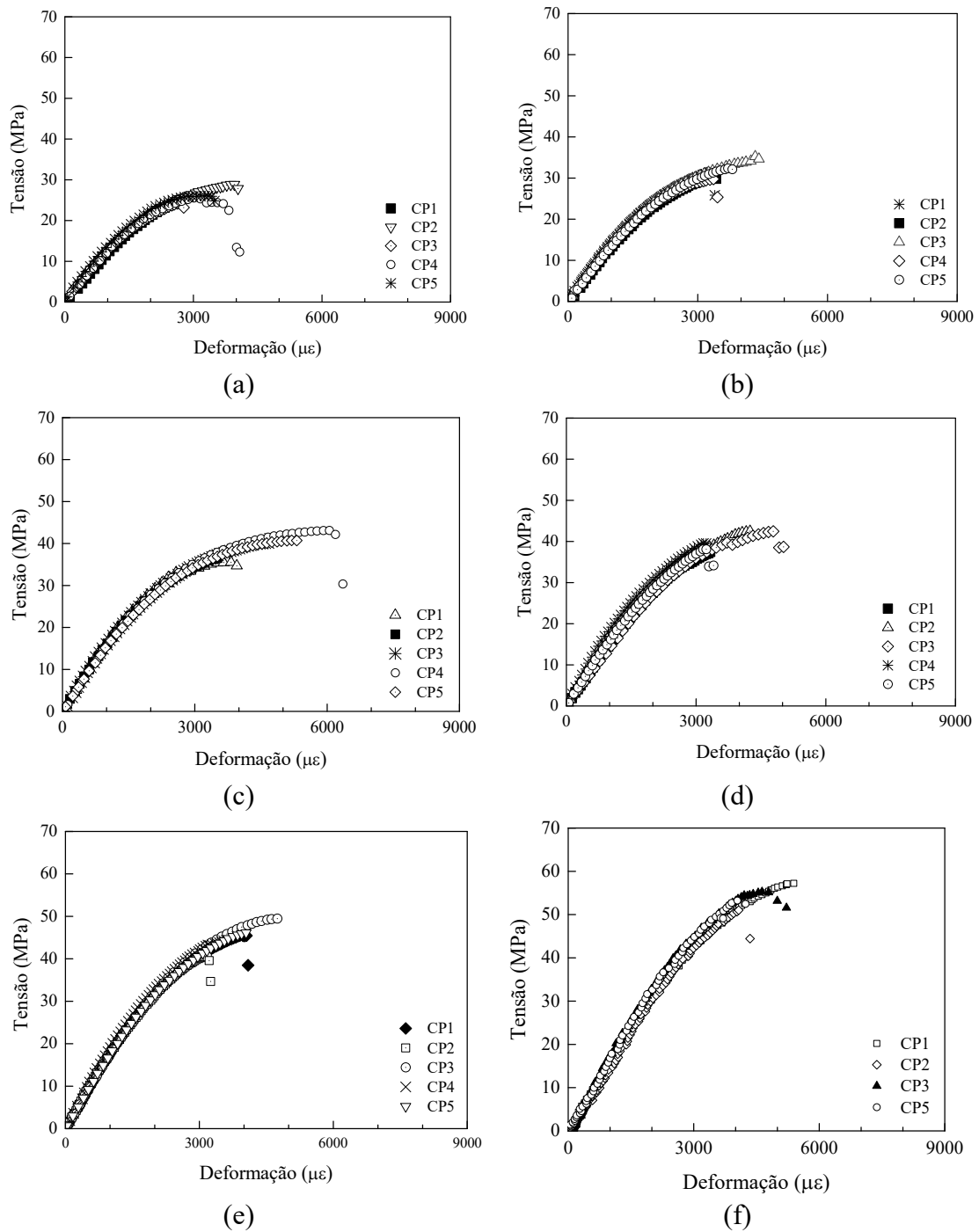


Figura VII-2. Curvas tradicionais de tensão *versus* deformação axial das pastas P-QZ1: na idade de 1 dia (a), 7 dias (c) e 28 dias (e) e P-MK1: na idade de 1 dia (b), 7 dias (d) e 28 dias (f) curadas em banho a temperatura 40°C

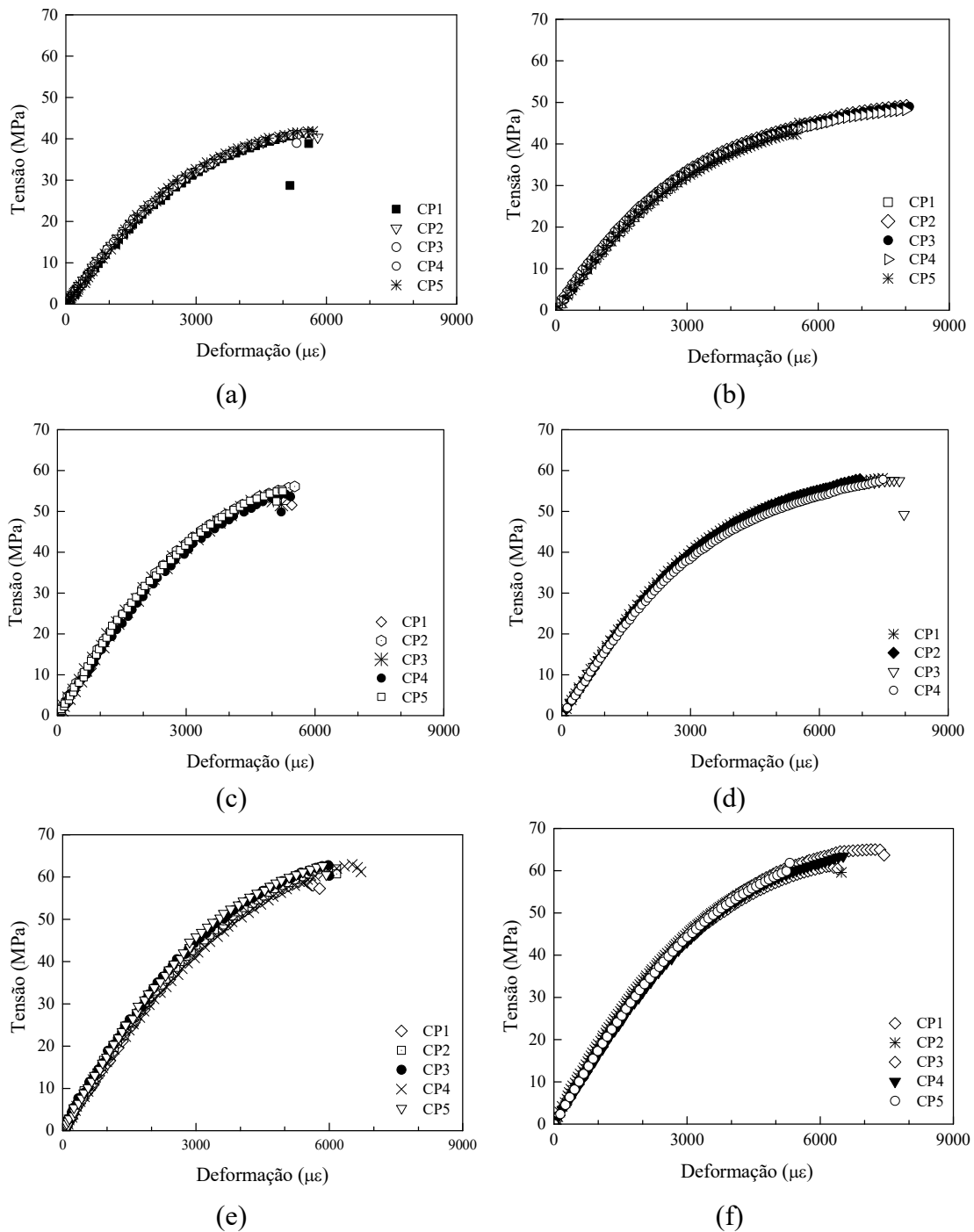


Figura VII-3. Curvas tradicionais de tensão versus deformação axial das pastas P-SA: na idade de 1 dia (a), 7 dias (c) e 28 dias (e) e P-NS: na idade de 1 dia (b), 7 dias (d) e 28 dias (f) curadas em banho a temperatura 40°C

VII.3. Análise termogravimétrica TG/DTG

A Figura VII-4 apresenta os resultados da análise TG/DTG realizada nos aditivos minerais e no cimento Portland classe-G. Observa-se nos termogramas do quartzo (Figura VII-4a), do metacaulim (Figura VII-4b), da sílica ativa (Figura VII-4c) e da nanossílica (Figura VII-4d) perdas de massa até 100°C, referente à umidade contida nas amostras. Para o MK1, também, observa-se perda de massa pela desidratação da gibsita (250°C até 400°C) e perda de água em torno a 550°C até 800°C, devido à desidratação da caulinita. A sílica ativa também apresentou perda de massa pela combustão dos compostos de carbono, em CO₂, ocorrida entre 500°C e 800°C. A nanossílica, além de perda de água livre indica perda de água adsorvida (100°C até 200°C). Estes resultados estão consistentes com os resultados da perda ao fogo encontrados para a composição química (Tabela IV-1).

As análises termogravimétricas TG/DTG (Figura VII-4e) mostram as variações de massa do cimento anidro em função da temperatura e verifica-se que entre as temperaturas de 40°C a 300°C, houve perda de massa (curva TG) de 0,46%, devido à desidratação do cimento. Entre 350°C e 450°C, ocorreu uma perda de massa de 1,65% devido à desidratação do hidróxido de cálcio, o que ocasionou o aparecimento do pico 1 na DTG. Os picos 2 e 3 na DTG foram ocasionados pela descarbonatação do carbonato de cálcio, resultando em perda de massa igual a 1,3%.

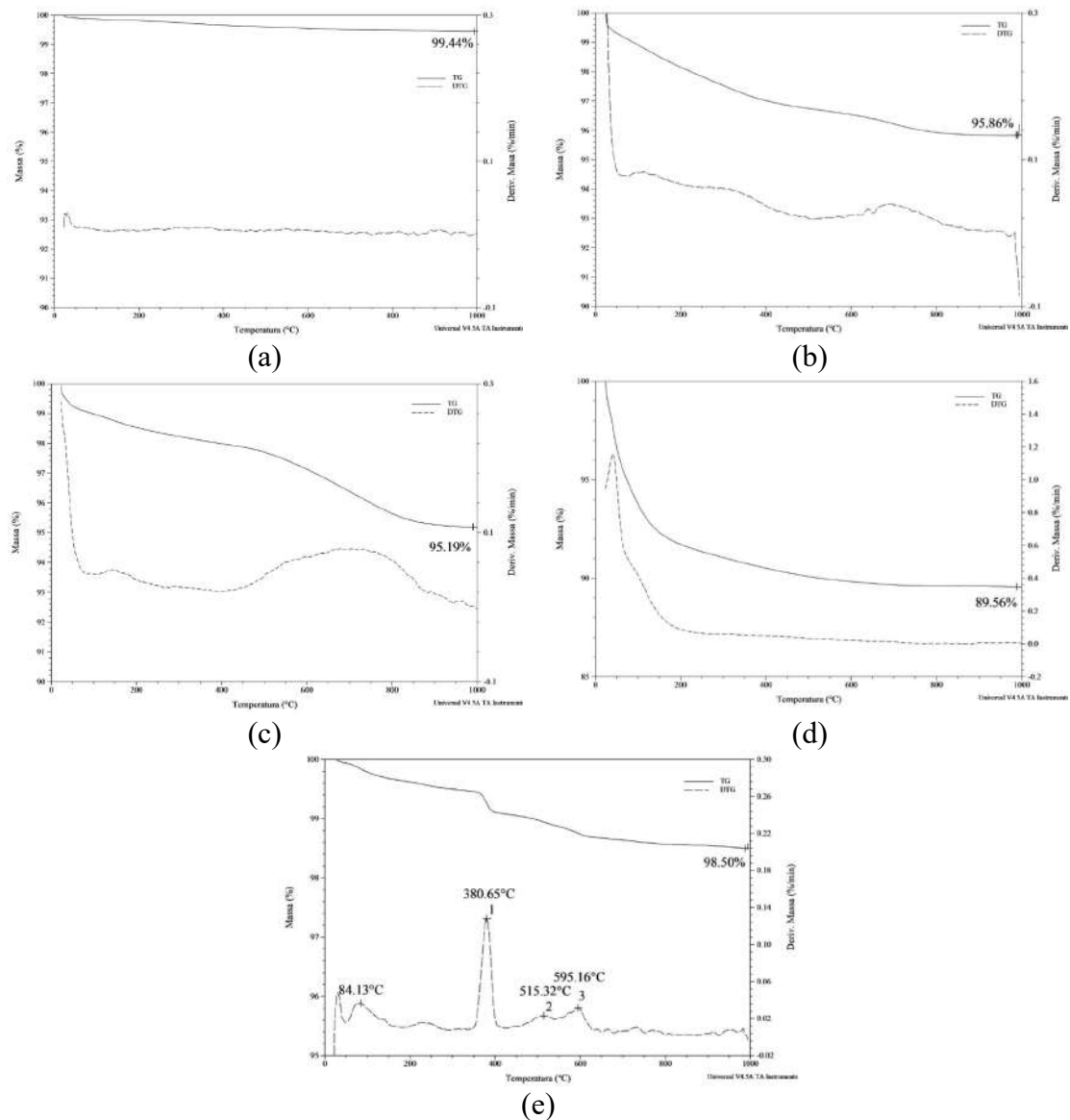


Figura VII-4. TG/DTG: (a) do quartzo; (b) do metacaulim produzido; (c) da sílica ativa; (d) a nanossílica e (e) do cimento Portland CPP classe G

VII.4. Ataque ácido

Além do aspecto mecânico, a durabilidade da pasta é um fator importante para garantir a integridade de uma estrutura durante sua vida útil. A fim de quantificar a degradação ou solubilização da pasta de cimento foram realizados ensaios de ataque ácido com a solução clorídrica 15%, o qual é bem representativo em operações de campo. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cimentação do CENPES/PETROBRAS. Portanto, foram moldados três corpos-de-prova cúbicos (aresta igual a 5 cm) por pasta e, antes de submeter ao ataque, os corpos de prova foram colocados em um banho atmosférico por 7 dias de cura à temperatura de 40°C (Figura VII-5a). A preparação das pastas se encontra

descrita no item III.3.2. Após completar o período de 7 dias de cura os corpos de prova foram resfriados, e, em seguida, desmoldados e lavados com intuito de retirar todo o resíduo da graxa (Figura VII-5b). Manteve-se os corpos de prova em banho de água a temperatura ambiente (Figura VII-5c). Imediatamente antes do teste, foram retirados do banho e secos com papel absorvente. Além disso, verificou-se que os corpos de prova cúbicos não estiveram danificados para a realização do ataque ácido. Antes de submeter as amostras ao ataque ácido foi necessário pesar as mesmas, registrando sua massa inicial (Figura VII-5d).

O procedimento de ensaio PROCELAB (CAMPOS *et al.*, 2005) recomenda que a temperatura máxima para a realização do ataque ácido seja de 66°C. Assim, o ensaio foi realizado a uma temperatura de 65°C segundo o seguinte procedimento: aquecimento da água do banho atmosférico à temperatura de 76°C, inserção do béquer (contendo os 3 litros de solução ácida HCl 15%) coberto com filme plástico no banho atmosférico (Figura VII-5e). A temperatura do banho atmosférico foi reduzida gradativamente até que o ácido atingisse a temperatura de ensaio ($65 \pm 0,5^\circ\text{C}$). O acompanhamento da temperatura durante toda a duração do teste (de 10 em 10 minutos) foi registrada em um segundo béquer contendo água (Figura VII-5e), e submetida às mesmas condições do béquer que contém a solução ácida. Assim que atingisse a temperatura de ensaio os corpos de prova cúbicos, com o auxílio de uma pinça (Figura VII-5f) foram imersos no béquer com ácido (Figura VII-5g), sendo então selados com o filme plástico e posicionados de forma que a parte imperfeita ficasse voltadas para abaixo. Após 40 minutos de ataque foram retirados os corpos de prova do béquer, com o auxílio de uma pinça, e colocados sobre uma toalha de papel (Figura VII-5h), sendo logo pesados e registrando a massa final. O resultado consiste na perda de massa (%) após 40 min de ataque, que corresponde ao consumo de cimento pelo ácido, sendo dado por:

$$\text{Perda de massa (\%)} = 100 \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \quad \text{Equação VII-1}$$

sendo M_i a massa inicial do corpo de prova (g) e M_f a massa final do corpo de prova após o ataque ácido (g). O resultado obtido é, então, arredondado até o valor inteiro mais próximo.



(a)



(b)



(c)

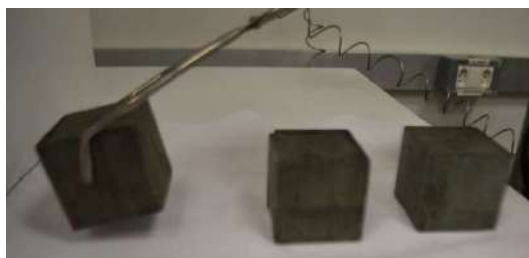
(d)



(e)



(g)



(f)



(h)

Figura VII-5. Etapas do ensaio ao ataque ácido: moldagem dos corpos de prova cúbicos (a), desmoldagem após 7 dias de cura a 40°C (b), deixados imersos em água (c), pesagem das amostras (d), acondicionamento das temperaturas de ensaio (solução ácida e água) (e), posicionamento das amostras (f), colocação da amostra no béquer (g) e os corpos de prova ensaiados após de 40 min de ataque ácido (h)

Foram avaliadas e mensuradas a degradação dos corpos-de-prova (P-REF, P-QZ1, P-QZ2, P-AS, P-MK1, P-MK2 e P-NS) frente ao ataque ácido em HCl 15%, por meio das perdas de massa dos corpos-de-prova, apresentadas na Tabela VII-2, com seus respectivos coeficientes de variação (CV).

Os resultados revelam que os corpos-de-prova atacados com solução ácida não apresentam variação significativa na perda de massa em relação à P-REF. Ainda assim, observou-se uma diferença estatística entre a P-NS e as pastas com quartzo e metacaulim, de maneira que a introdução de NS aumentou a resistência ao ataque químico. Outra afirmação que pode ser realizada com 95% de certeza é que a SA é mais resistente ao ataque químico que os quartzos. Para as pastas com SA e NS a perda de massa foi menor, devido à sua alta reatividade pozolânica, o que gerou um decréscimo da quantidade da portlandita na solução dos poros da mistura, originando uma pasta mais densa e homogênea, o que dificulta o ingresso e deslocamento de agentes agressivos no interior da pasta. MIRANDA (1995) explica que a portlandita, em ataques ácidos é a primeira em decompor por ser a mais vulnerável. O C-S-H também é atacado pelo ácido, levando à perda da massa da mistura.

Tabela VII-2. Perdas de massa (%) em HCl 15%

Pastas	P-REF	P-QZ1	P-QZ2	P-SA	P-NS	P-MK1	P-MK2
Perda de massa média (%)	3,84	4,27	4,21	3,61	3,51	4,11	4,05
CV (%)	9,05	1,51	1,29	6,09	1,48	4,71	6,24