



Universidade Federal de Itajubá
Programa de Pós Graduação em Materiais para Engenharia

Michelle Rezende Yanagihara

**SÍNTESE DA RESINA ACETONA-FORMALDEÍDO-SULFITO (AFS) PARA
CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO**

Itajubá – Minas Gerais
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA
Michelle Rezende Yanagihara

**SÍNTESE DA RESINA ACETONA-FORMALDEÍDO-SULFITO (AFS) PARA
CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Curso de Mestrado em Materiais para
Engenharia da Universidade Federal de
Itajubá como requisito parcial para a obtenção
do título de mestre em Materiais para
Engenharia.

Área de Concentração: não-metais

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Faria Bombard

Itajubá, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA
Michelle Rezende Yanagihara

**SÍNTESE DA RESINA ACETONA-FORMALDEÍDO-SULFITO (AFS) PARA
CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO**

Dissertação aprovada por banca examinadora em
2 de dezembro de 2016, conferindo ao autor o
título de ***Mestre em Materiais para Engenharia.***

Banca Examinadora:

Dra. Cristiane Richard de Miranda
(CENPES/PETROBRAS)
Prof. Dr. José Luiz Gonçalves
(PRH16-ANP, EXCEN-UNIFEI)
Prof. Dr. Pedro Paulo Balestrassi
(IEPG-UNIFEI)
Prof. Dr. Antonio Jose Faria Bombard
(Orientador IFQ-UNIFEI)

Itajubá
2016

“Não existe ‘a pessoa se fez sozinha’. Todos nós somos feitos por outras milhares de pessoas. Qualquer um que fez algo de bom para nós, ou nos disse alguma palavra de conforto ou aprovação, influenciou em nossa personalidade, nossos pensamentos e nosso sucesso.”

(Traduzido de George Matthew Adams)

Agradecimentos

Agradeço a Deus por tudo o que me foi dado e por todas as oportunidades e pessoas que foram colocadas na minha vida.

Aos meus amados pais, Kátia e Sinji, que me incentivaram em todos os momentos e me ensinaram a ser quem eu sou hoje. Obrigada por todo amor, carinho, dedicação, paciência e incentivo.

À minha amada irmã Gabriela que sempre me apoiou em todos os momentos difíceis e me ajudou em todas as dificuldades.

À minha madrinha Simone e minha vó, Inês, por todo carinho, amizade, dedicação e orações.

Ao meu querido orientador e amigo Bombard, por todos os ensinamentos, atenção, boa vontade, oportunidade e principalmente paciência.

À Professora Daniela por me apoiar e ajudar a finalizar este trabalho.

Aos professores Maria Elena, Bruns, Pedro Paulo, e Anderson e à todos os professores da UNIFEI, que me repassaram seus conhecimentos.

Aos meus amigos, em especial Janaína, Pamela, Thalita, Maryana, Luciana, Charlene, Rosana, que fazem parte da minha história e sempre estiveram ao meu lado.

À minha família que adotei de coração: Ane, Adriano, Antonio, Aninha, Marta, Talita, Larissa, Vinicius, Josuel, Murilo.

Aos colegas e amigos do laboratório de estruturas e Materiais de Construção Civil, especialmente ao Fabiano, Osvaldo e Glauber, que me ajudaram com os ensaios.

Aos meus professores e amigos da Graduação, principalmente a minha orientadora Sandra.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Ao CENPES da Petrobras pela doação do cimento especial para poços de petróleo.

Aos demais familiares, amigos, e a todos que fizeram e fazem parte da minha jornada.

Resumo

Em cimentação de poços de petróleo, uma caracterização adequada da pasta de cimento é necessária para garantir o isolamento do poço, visto que este procedimento é considerado como um dos mais importantes na área. Para garantir que essas características estejam nas especificações adequadas, diferentes aditivos são necessários. Neste trabalho, foi feita a síntese da resina Acetona-Formaldeído-Sulfito (AFS) para ser utilizada como superplastificante de pastas de cimento em cimentação de poço de petróleo. Utilizando uma metodologia de superfície de resposta (DOE-RSM), variaram-se as quantidades molares de acetona, formaldeído e sulfito de sódio, bem como o tempo da reação de polimerização. A razão molar de acetona/formaldeído variou de 1:1 a 1:3, respectivamente, a proporção de acetona/sulfito variou de 1:0,5 a 1:1,5 e o tempo de reação de 1 a 4 horas. As respostas avaliadas foram: viscosidade pelo funil de Marsh (MFV), mini abatimento, mini espalhamento, tempo de pega, Fluido Livre e propriedades reológicas da pasta de cimento provenientes do ensaio em um reômetro de tensão controlada. Os ensaios de MFV, mini abatimento, mini espalhamento e reologia evidenciaram uma forte ação dispersiva em todas as formulações quando comparadas com as pastas de cimento sem nenhum aditivo. Para as pastas com AFS 5 e 12, houve um efeito tão pronunciado para a concentração utilizada que houve segregação das partículas de cimento evidenciadas no ensaio de Fluido Livre. Quanto ao tempo de pega, o aditivo se mostrou como um retardante, aumentando o tempo de pega das pastas estudadas. Para a otimização foram consideradas as respostas MFV, Fluido Livre, Média do diâmetro de espalhamento 'D', Média da altura de abatimento 'H', tensão de escoamento em modo rotacional ($\sigma_{rot.}$), tensão de escoamento pela regressão linear da curva de fluxo (σ_{bing}), tempo para recuperar 100% da viscosidade (tixotropia) e viscosidade plástica de Bingham ($\eta_{Bing.}$). Os resultados mostraram uma formulação ótima para A:F:S de 1:3:1,5 com 4 horas de tempo de reação, com *desirability* num valor de 0,96. Esse valor encontrado sugere que o modelo de otimização foi bem atendido e altamente “desejável” já que seu valor varia de 0 (pouco desejável) até 1 (altamente desejável).

PALAVRAS-CHAVE

Poço de petróleo, cimentação, acetona-formaldeído-sulfito, reologia, *desirability*.

Abstract

In oil well cementing, a suitable characterization of the cement paste is required to ensure casing isolation, since this procedure is considered one of the most important in this area. To ensure the appropriate specifications, different additives are demanded. In the present work, the synthesis of Acetone-Formaldehyde-Sulfite (AFS) polymer was developed to be used as a superplasticizer in oil well cement pastes. The response surface methodology (RSM - DOE) was used to evaluate molar ratio of acetone, formaldehyde and sodium sulfite, and the polymerization reaction time. The molar ratio acetone:formaldehyde varied from 1: 1 to 1: 3, the proportion of acetone:sulfite varied from 1: 0.5 to 1: 1.5 and reaction time varied from 1 to 4 hours. The evaluated responses were: Marsh funnel viscosity (MFV), mini slump, setting time, Fluido Livre and rheological properties from a rheometer. The MFV, mini slump, and rheological parameters showed a strong dispersive effect for all formulations when compared to the cement pastes without any additive. For AFS # 5 and # 12 this effect was so pronounced in the concentration evaluated (1 wt% b.o.c.) that segregated particles of cement as proved in the free fluid test. Besides to be a good dispersing agent, the AFS behaved as a retardant, increasing the setting time of all samples synthesized. The responses considered for optimization was MFV, free fluid, mean D, mean H, yield stress by a rotational test ($\tau_{rot.}$), yield stress by linear regression of the flow curve ($\tau_{bing.}$), time to recover 100% of the viscosity (thixotropic) and Bingham plastic viscosity ($\eta_{Bing.}$). The results showed an optimum formulation for A:F:S at 1: 3: 1.5 to 4 hours of reaction time with a desirability of 0.96. This value suggests that the optimization model was highly 'desirable' since desirability always takes values between 0 (undesirable response) and 1 (completely desirable value).

KEYWORDS

Oil well, cementing, acetone-formaldehyde-sulfite, rheology, desirability.

Índice de Figuras

Figura 1 - Classificação das pesquisas científicas em engenharia de produção (10)....	5
Figura 2 - História do desenvolvimento global da indústria de óleo e gás bem como suas teorias e tecnologias (13).	7
Figura 3 - Energia primária no Brasil e no mundo em 2003 (14).	8
Figura 4 - Energia primária no Brasil e no mundo em 2014 [Adaptado de (15)].	8
Figura 5 - Evolução da extração anual de Petróleo bruto no Brasil [Dados de (16; 18)].	9
Figura 6 - Alguns exemplos de hidrocarbonetos.	10
Figura 7 - Esquema SARA-Separation (24).	11
Figura 8 - Tipos de Plataformas marítimas (27).	15
Figura 9 - Exemplo de sequência de perfuração e descida de revestimento em um poço de petróleo.	16
Figura 10 - Árvore de natal molhada no leito marinho (28).	17
Figura 11 - Ilustração de uma FPSO produzindo óleo por diversos poços (29).	17
Figura 12 - Exemplo de falha na cimentação primária (37).	20
Figura 13 - (a) Tampão de abandono e (b) tampão para isolamento da área produtora (38).	20
Figura 14 - Bombeio de cimento para recimentação.	21
Figura 15 - Interação entre grãos de cimento (32).	24
Figura 16 - Representação esquemática da estabilização estérica (32).	25
Figura 17 - Tensão de escoamento (<i>yield value</i>), viscosidade plástica (<i>plastic viscosity</i>), potencial zeta (<i>zeta potencial</i>), água livre (<i>free water</i>) para uma pasta de cimento a 85°C (40).	26
Figura 18 - Dispersantes como controladores de perda de fluido (32).	28
Figura 19 - Tensão de cisalhamento em placas paralelas (46).	29
Figura 20 - Curvas típicas de fluidos independentes do tempo.	30
Figura 21 - Modelos reológicos de fluidos independentes do tempo (48).	31
Figura 22 - Fluidos dependentes do tempo [Adaptado de (48)].	32
Figura 23 - Sólido ideal (lei de Hooke) e fluido ideal (fluido Newtoniano).	33
Figura 24 - Progressão de vários métodos estatísticos [Traduzida de (55)].	37
Figura 25 - Comparação entre o modelo fatorial completo e o fatorial fracionado (57).	39
Figura 26 - Experimento Box-Behnken com três fatores. Os pontos representam as corridas experimentais executadas.	40

Figura 27 - Pontos centrais cubo-estrela em um experimento com (a) 2 e (b) 3 fatores (59).....	42
Figura 28 - Arranjo Box-Behnken para 3 fatores.	42
Figura 29 - Função <i>desirability</i> (64).....	44
Figura 30 - Montagem para reação de condensação da resina AFS.....	47
Figura 31 - Funil de Marsh.....	52
Figura 32 - Ensaio MFV	53
Figura 33 - Recipiente usado para o abatimento e o espalhamento.....	54
Figura 34 - Ensaio de abatimento e espalhamento.	54
Figura 35 - Ensaio de tempo de pega.	56
Figura 36 - Reômetro Anton Paar (72).....	57
Figura 37 - Geometria utilizada no presente trabalho (72).	58
Figura 38 - Síntese da acetona-formaldeído-sulfito (AFS) policondensada (68).....	59
Figura 39 - Estrutura da resina AFS proposta por Plank e colaboradores.....	59
Figura 40 - Estrutura da resina AFS proposta por Lou et al. e Zhou et al.....	60
Figura 41 - Estrutura AF proposta por Buszewski e Suprynowicz (75).....	60
Figura 42 - Espectro infravermelho da Resina AFS publicado por Plank e Dugonjic-Bilic (76).	61
Figura 43 - Espectro infravermelho da Resina AFS publicado por Zhou et al. (74).	61
Figura 44 - Espectro infravermelho da Resina AFS publicado por Zhu et al. (77).	62
Figura 45 - Espectro infravermelho da resina acetofenona-formaldeído-sulfito publicado por Mahmoud et al. (78).....	62
Figura 46 - Espectros das amostras AFS sintetizadas no presente trabalho.....	63
Figura 47 - Combinação de peso e viscosidade a partir da mistura de dois aditivos (87).	65
Figura 48 - Resultados encontrados por Mohammed et. al em argamassas com aditivos minerais (88).....	66
Figura 49 - Influência dos diferentes superplastificante nos valores de MFV (93).	67
Figura 50 - À esquerda: influência relação água/cimento com sílica (a) e sem sílica (b). À direita: influência da quantidade de sílica (E e R) na porcentagem de superplastificante (93).....	67
Figura 51 - Comparação entre as curvas obtidas com o funil de Marsh (s) e o viscosímetro para os aditivos MS1, MS2, NS e PC em mPa.s (94).....	68
Figura 52 - Comparação de valores de MFV para diferentes volumes iniciais (93). ..	70
Figura 53 - Comparação entre as curvas obtidas com mini espalhamento e o viscosímetro para os aditivos MS1, MS2, NS e PC em mPa.s (94).....	71

Figura 54 - Espalhamento de acordo com o tempo para duas amostras com superplastificantes a base de naftaleno formaldeído (Disal TM e CaDisal) (95).....	72
Figura 55 - Espalhamento das pastas de cimento contendo superplastificante NF-2 (96).....	73
Figura 56 - Espalhamento das pastas de cimento contendo superplastificante FDN-A (82).....	74
Figura 57 - Resultados para as médias mini abatimento (h) e mini espalhamento (d) de cada pasta de cimento.....	76
Figura 58 - Mini espalhamento e mini abatimento para amostra sem aditivo (à esquerda) e com aditivo (à direita).....	76
Figura 59 - Ensaio de mini abatimento e mini espalhamento nas pastas com amostras 5 (esquerda) e 12 (direita).....	77
Figura 60 - Efeito da concentração de AWA nos resultados de água livre (98).....	79
Figura 61 - Ensaio FF com diferentes ângulos de inclinação (98).....	79
Figura 62 - Efeito dos diferentes ângulos de inclinação no fluido livre (98).....	80
Figura 63 - Comparação entre valores de FF e diâmetro do mini espalhamento.	82
Figura 64 - Velocidade da onda ultrassônica versus tempo para diferentes temperaturas (103).....	85
Figura 65 - Velocidade da onda ultrassônica versus tempo para diferentes razões água/cimento (w/c) (103).....	85
Figura 66 - Velocidade da onda ultrassônica versus tempo para diferentes aditivos (103).....	86
Figura 67 - Resultados para tempo de pega em minutos das amostras com aditivo... 88	88
Figura 68 - Efeito da resina AFS (SAF) no tempo de pega das pastas de cimento (73).....	89
Figura 69 - Evolução de G' e G'' (esquerda) e viscosidade aparente (direita) em função do tempo de hidratação para pastas de cimento a 150 rpm e em repouso.	90
Figura 70 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul) e com aditivo (vermelho).....	91
Figura 71 - G' e G'' em função da deformação para a amostra 5 (vermelho) e 12 (verde).....	92
Figura 72 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul) e com aditivo (vermelho). A linha vertical representa a tensão de escoamento. 93	93
Figura 73 - Comparação entre valores de tensão de escoamento (τ_{esc}) e altura (h) do mini espalhamento.....	94
Figura 74 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul) e com aditivo AFS 1 (vermelho).....	95

Figura 75 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e AFS 12 (verde).....	96
Figura 76 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul) e com aditivo AFS 1 (vermelho).	98
Figura 77 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e AFS 16 (verde).....	99
Figura 78 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e AFS 12 (verde).....	100
Figura 79 - Recuperação das propriedades de fluxo das pastas de cimento após 60 segundos.	102
Figura 80 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul) e com aditivo AFS 1 (vermelho).	103
Figura 81 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho) e AFS 14 (verde).	104
Figura 82 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e AFS 16 (verde).	105
Figura 83 - Comparação entre os três tipos de tensão de escoamento para as diferentes pastas de cimento.	107
Figura 84 - Comparação entre as curvas de viscosidade plástica de Bingham (Pa) e média da altura (h) do ensaio de mini abatimento.	107
Figura 85 - Superfície de resposta para MFV.....	112
Figura 86 - Superfície de resposta para FF.....	112
Figura 87 - Superfície de resposta para média D.....	113
Figura 88 - Superfície de resposta para média H.....	114
Figura 89 - Superfície de resposta para τ_{rot}	114
Figura 90 - Superfície de resposta para τ_{Bing}	115
Figura 91 - Superfície de resposta para η_{Bing}	115
Figura 92 - Superfície de resposta para tixotropia (tempo para recuperar 100% da viscosidade).....	116
Figura 93 - Resultado da otimização utilizando a função <i>desirability</i>	118
Figura 94 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho) e aditivo AFS 2 (verde).	140
Figura 95 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e aditivo AFS 4 (verde).	141
Figura 96 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e aditivo AFS 6 (verde).	142

Figura 97 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho) e aditivo AFS 8 (verde).	143
Figura 98 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 9 (vermelho) e aditivo AFS 10 (verde).	144
Figura 99 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 11 (vermelho) e aditivo AFS 12 (verde).....	145
Figura 100 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho) e aditivo AFS 14 (verde).....	146
Figura 101 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 15 (vermelho), aditivo AFS 16 (verde) e AFS 17 (amarelo).....	147
Figura 102 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho), AFS 2 (verde) e com aditivo AFS 3 (amarelo).	148
Figura 103 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 4 (vermelho), AFS 5 (verde) e com aditivo AFS 6 (amarelo).	149
Figura 104 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho), AFS 8 (verde) e com aditivo AFS 9 (amarelo).	150
Figura 105 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 10 (vermelho), AFS 11 (verde) e com aditivo AFS 12 (amarelo).	151
Figura 106 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho), AFS 14 (verde) e com aditivo AFS 15 (amarelo).	152
Figura 107 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 16 (vermelho) e AFS 17 (verde).	153
Figura 108 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho), AFS 2 (verde) e AFS 3 (amarelo).	154
Figura 109 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 4 (vermelho), AFS 5 (verde) e AFS 6 (amarelo).	155
Figura 110 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho), AFS 8 (verde) e AFS 9 (amarelo).	156

Figura 111 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 10 (vermelho), AFS 11 (verde) e AFS 12 (amarelo).	157
Figura 112 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho), AFS 14 (verde) e AFS 15 (amarelo).	158
Figura 113 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho) e AFS 2 (verde) e AFS 3 (amarelo).	159
Figura 114 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho) e AFS 2 (verde).	160
Figura 115 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e AFS 4 (verde).	161
Figura 116 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e AFS 6 (verde).	162
Figura 117 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho) e AFS 8 (verde).	163
Figura 118 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 9 (vermelho) e AFS 10 (verde).	164
Figura 119 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 11 (vermelho) e AFS 12 (verde).	165
Figura 120 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho) e AFS 14 (verde).	166
Figura 121 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 15 (vermelho), AFS 16 (verde) e AFS 17 (amarelo).	167
Figura 122 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho) e AFS 2 (verde).	168
Figura 123 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e AFS 4 (verde).	169
Figura 124 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e AFS 6 (verde).	170
Figura 125 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho) e AFS 8 (verde).	171
Figura 126 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 9 (vermelho) e AFS 10 (verde).	172
Figura 127 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 11 (verde) e AFS 12 (vermelho).	173

Figura 128 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho) e AFS 14 (verde).	174
Figura 129 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 15 (vermelho), AFS 16 (verde) e AFS 17 (amarelo).	175
Figura 130 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho) e AFS 2 (verde).	176
Figura 131 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e AFS 4 (verde).	177
Figura 132 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e AFS 6 (verde).	178
Figura 133 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho) e AFS 8 (verde).	179
Figura 134 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 9 (vermelho) e AFS 10 (verde).	180
Figura 135 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 11 (verde) e AFS 12 (vermelho)	181
Figura 136 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho) e AFS 14 (verde).	182
Figura 137 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento (γ) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 15 (vermelho), AFS 16 (verde) e AFS 17 (amarelo).	183

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Frações típicas de constituintes do petróleo (11).	10
Tabela 2 - Matriz de planejamento de um experimento 2 ³	38
Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese da AFS.....	46
Tabela 4 - Design experimental da síntese da resina AFS.....	46
Tabela 5 - Formulações das amostras segundo o planejamento experimental.	47
Tabela 6 - Resistência à compressão do cimento CPP classe G.	49
Tabela 7 - Especificação química do cimento CPP classe G.	49
Tabela 8 - Características reológicas do cimento CPP classe G.....	50
Tabela 9 - Propriedades Reológicas do cimento CPP classe G.....	50
Tabela 10 - Conteúdo de água para as diferentes classes de cimento API (69).	51
Tabela 11 - Grupos funcionais relativos aos picos do espectro de Infravermelho.	63
Tabela 12 - Resultados do ensaio com funil de Marsh, em segundos.....	69
Tabela 13 - Proporção de mistura utilizada por Li e Ding.....	73
Tabela 14 - Resultado das médias de mini abatimento (h) e mini espalhamento (d) para cada uma das pastas de cimento.	75
Tabela 15 - Resultados para o ensaio de fluido livre.....	81
Tabela 16 - Resultados para o ensaio de tempo de pega.	87
Tabela 17 - Resultados da varredura de amplitude a uma frequência angular 10 s ⁻¹ . 93	
Tabela 18 - Resultados da varredura de frequência para uma deformação de 0,01% e uma frequência angular 10 s ⁻¹	97
Tabela 19 - Resultados do ensaio de tixotropia.	101
Tabela 20 - Resultados obtidos no ensaio de curva de fluxo.	106
Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para as respostas MFV, FF, Média D e Média H.	110
Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA) para as respostas MFV, FF, Média D e Média H.	111
Tabela 23 - Configuração para o otimizador de respostas do MiniTab.....	117
Tabela 24 - Resultado da otimização utilizando a função <i>desirability</i>	117
Tabela 25 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas 1 (esquerda) e 2 (direita) sem aditivo.....	130
Tabela 26 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas 2 (esquerda) e 3 (direita) sem aditivo.....	131
Tabela 27 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 1 (esquerda) e AFS 2 (direita).....	132

Tabela 28 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 3 (esquerda) e AFS 4 (direita).....	133
Tabela 29 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 5 (esquerda) e AFS 6 (direita).....	134
Tabela 30 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 7 (esquerda) e AFS 8 (direita).....	135
Tabela 31 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 9 (esquerda) e AFS 10 (direita).....	136
Tabela 32 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 11 (esquerda) e AFS 12 (direita).....	137
Tabela 33 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 13 (esquerda) e AFS 14 (direita).....	138
Tabela 34 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 15 (esquerda), AFS 16 (meio) e AFS 17 (direita).	139

Índice de abreviações

AFS - Acetona, Formaldeído, Sulfito de sódio

ANC - Árvore de Natal Convencional

ANM - Árvore de Natal Molhada

ANOVA - Análise de variância

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

API - *American Petroleum Institute*

BOP - *Blow out preventer*

BBD - *Box-Behnken Design*

CCD - *Central Composite Design*

CPP - Cimento para poço de petróleo

DOE - *Design of experiment*

FPSO - *Floating Production Storage and Offloading.*

FF - *Free Fluid*

FLAs - *Fluid loss additives*

MFV - Viscosidade pelo funil de Marsh

MRI - Imagem por ressonância magnética

MSR - Metodologia de superfície de resposta

TEP - Toneladas equivalentes de petróleo

TP - Tempo de pega

VEL - Região viescoelástica linear

WOC - *Wait-on-cement*

SUMÁRIO

Resumo	iv
Abstract.....	v
Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas.....	xiii
Índice de abreviações.....	xv
1. Introdução	3
Objetivo.....	3
Metodologia de Pesquisa.....	4
Limitações do Trabalho.....	5
Estrutura	6
2. Fundamentação Teórica.....	7
2.1. O Petróleo.....	7
<i>O Petróleo no Brasil e no Mundo.....</i>	<i>7</i>
<i>Composição Química do Petróleo.....</i>	<i>10</i>
<i>Formação do Petróleo.....</i>	<i>12</i>
<i>Exploração do Petróleo.....</i>	<i>13</i>
2.2. Cimentação de Poços de Petróleo	18
<i>Aditivos Para Cimentação</i>	<i>22</i>
2.3. Reologia.....	29
2.3. Design of Experiments (DOE)	35
<i>Técnica de Planejamento e Análise de Experimentos.....</i>	<i>36</i>
3. Materiais e Métodos	45
Síntese da Resina AFS.....	46
Realização dos Ensaio Com a Pasta de Cimento	49
4. Resultados e Discussão	59

4.1 Estrutura Resina AFS:	59
4.2 Ensaio Com a Pasta de Cimento e a Resina AFS	64
4.2.1 Viscosidade pelo Funil de Marsh (MFV)	64
4.2.2 Mini Abatimento e Mini Espalhamento	71
4.2.3 Free fluid (Fluido Livre)	78
4.2.4 Tempo de Pega Através da Agulha de Vicat	84
4.2.5 Reologia.....	90
4.2.6 Desirability	109
5. Conclusão.....	121
5.1. Considerações finais	121
5.2. Sugestões Para Estudos Futuros	122
Bibliografia.....	123
ANEXO I	130
ANEXO II	140
ANEXO III	154
ANEXO IV.....	160
ANEXO V.....	168

Capítulo 1

1. Introdução

O petróleo vem sendo largamente explorado e cada vez mais utilizado e por isso se tornou uma das mais importantes *commodities* minerais do mundo. No Brasil, foi descoberto petróleo na camada do pré-sal (estimado em 50 bilhões de barris) trazendo várias implicações para a economia brasileira, como por exemplo, a expectativa do país de tornar em 2035 o quinto maior produtor mundial de petróleo (1).

Toda essa evolução está baseada no desenvolvimento tecnológico e nas inúmeras pesquisas no setor: mais de 317 mil artigos segundo ScienceDirect acessado em 2016. Mesmo com todo esse avanço, o modo como se explora o petróleo basicamente não se alterou ao longo do tempo: planejamento, perfuração e cimentação, completação, produção e abandono.

O que é imprescindível, seja qual for a etapa do poço, é que não exista migração descontrolada de nenhuma espécie entre os fluidos do poço e a formação geológica. Por isso uma boa cimentação é fundamental para garantir a integridade do poço.

Objetivo

Paralelamente ao avanço tecnológico do petróleo, desenvolveu-se o delineamento de experimentos (DOE – *Design of Experiment*), que tem a função de melhorar o desempenho, facilitar o desenvolvimento de novos produtos e processos, reduzindo tempo e custos gerais. Infelizmente, pesquisas mostram que esse recurso é muito pouco utilizado nas aplicações práticas industriais (2) (3) (4) (5) (6).

Baseado nesse contexto, decidiu-se otimizar a formulação de um aditivo (AFS) dispersante, já conhecido para aplicação em cimentação de poços de petróleo, utilizando MSR (Metodologia de superfície de resposta) visto que essa é uma área de extrema importância econômica.

Metodologia de Pesquisa

Segundo Silva e Menezes (7): “Pesquisar significa, de forma bem simples, procurar respostas para indagações propostas... Pesquisa é um conjunto de ações, propostas para encontrar a solução para um problema, que têm por base procedimentos racionais e sistemáticos. A pesquisa é realizada quando se tem um problema e não se têm informações para solucioná-lo”.

Após definido o conceito de pesquisa, podemos classificá-la quanto aos motivos que nos levam a realizá-la. Esses motivos podem ser agrupados em duas categorias: pesquisa básica/pura (ciência pela ciência, ciência no sentido de saber, de descobrir) ou pesquisa aplicada (necessidade de fazer algo necessário de forma mais eficiente e eficaz relacionado à solução de problemas reais, envolvendo verdades e interesses locais) (8).

Do ponto de vista da forma de abordagem do problema (7) podemos classificar a pesquisa como:

- Quantitativa: traduz opiniões e informações em números para classificá-las e analisá-las. Usa recursos estatísticos como percentagem, média, moda, mediana, desvio-padrão, coeficiente de correlação, análise de regressão, etc.
- Qualitativa: é descritiva, não busca enumerar ou medir eventos e geralmente não pode ser traduzida em números, por isso, não requer o uso de métodos e técnicas estatísticas. Os dados são analisados indutivamente na qual o foco é o processo e seu significado.

Outra forma de classificação da pesquisa científica é em relação aos seus objetivos (7). Essa pode ser:

- Exploratória: envolve levantamento bibliográfico e entrevistas com pessoas que tiveram experiências práticas com a questão. São as pesquisas bibliográficas e estudos de caso.
- Descritiva: descreve as características de uma população, fenômeno ou descreve relações entre variáveis. Envolve coleta de dados como questionários e observação sistemática, assumindo assim a forma de levantamento.
- Explicativa: identifica os fatores que determinam (ou contribuem com) os fenômenos e explica a razão das coisas. Quando realizada nas ciências naturais, requer o uso do método experimental, e nas ciências sociais requer o uso do método observacional.
- Normativa: foca-se no desenvolvimento de políticas, estratégias e ações para aperfeiçoar os resultados disponíveis na literatura, para encontrar uma solução ótima para novas definições de problemas ou para comparar várias estratégias relativas a um problema específico (9).

Portanto temos o seguinte quadro:

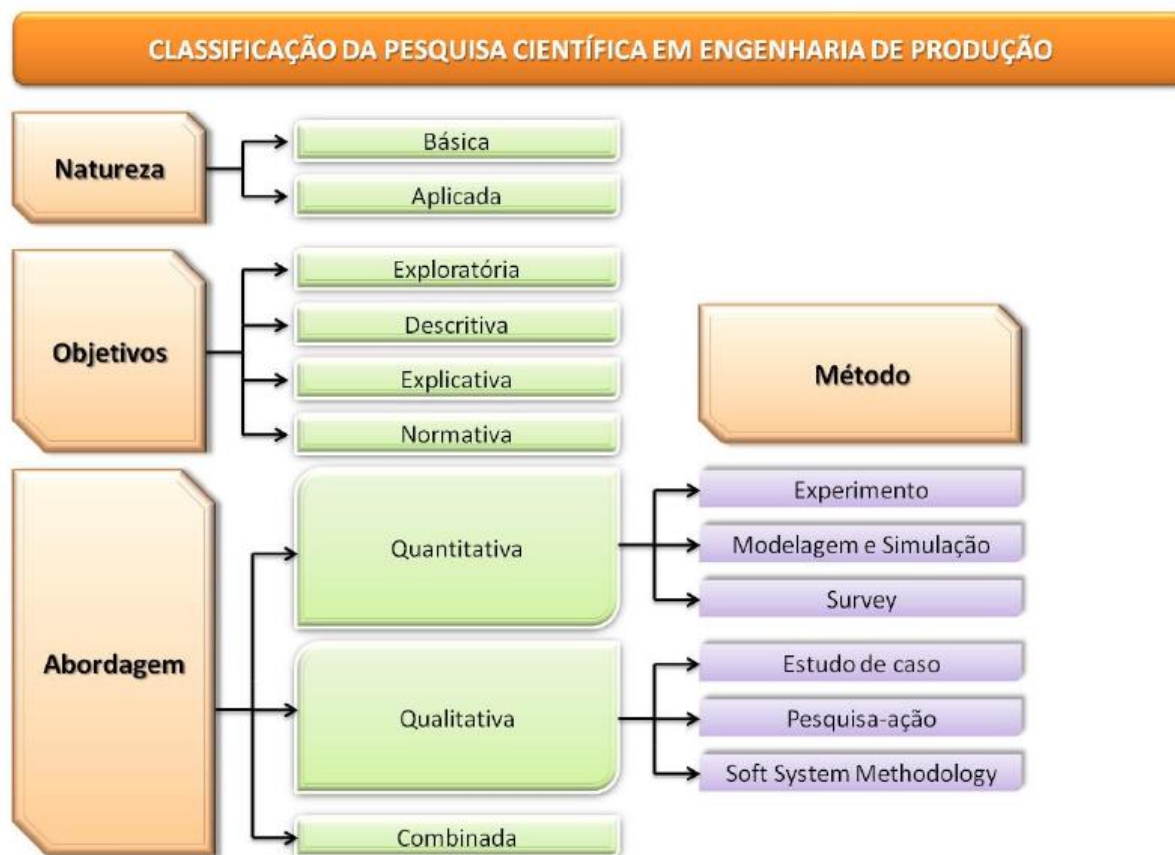


Figura 1 - Classificação das pesquisas científicas em engenharia de produção (10).

Este trabalho científico é classificado como: aplicado, normativo, quantitativo pelo método experimental.

Limitações do Trabalho

O presente trabalho tem as seguintes limitações:

- Foi determinada uma porcentagem de aditivo de 1% em massa. Portanto, os resultados obtidos não podem ser extrapolados para outras proporções. É possível que resultados diferentes fossem obtidos se a quantidade de aditivo utilizada fosse menor.

Estrutura

Este trabalho está subdividido em seis capítulos.

O capítulo 1 apresenta uma introdução, justificando a escolha do tema, o objetivo que se pretende alcançar e a organização da dissertação.

O capítulo 2 aborda conceitos para a fundamentação teórica deste trabalho: noções básicas sobre o petróleo, construção de poços, cimentação, aditivos e por fim uma pequena revisão sobre DOE.

O capítulo 3 descreve os materiais e métodos experimentais utilizados na pesquisa.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e a análise dos mesmos.

No capítulo 5 é realizada a conclusão do trabalho, considerações finais e recomendações.

O capítulo 6 contém as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

Capítulo 2

2. Fundamentação Teórica

2.1. O Petróleo

O Petróleo no Brasil e no Mundo

Apesar de citado nos mais antigos documentos históricos, desde Hamurabi, da Bíblia, de Homero até Marco Polo e a China, o petróleo só começou a ser explorado com intensidade depois que em 1851 Bissel e Eveleth com a ajuda do professor Benjamin Silliman descobriram que a destilação do petróleo dava origem a vários subprodutos interessantes, incluindo o querosene (11; 12). Logo em 1859, nos Estados Unidos, iniciou-se a exploração comercial do petróleo na forma de óleo e desde então, o petróleo vem sendo largamente explorado e cada vez mais utilizado, principalmente como fonte de energia, como mostra a Figura 2.

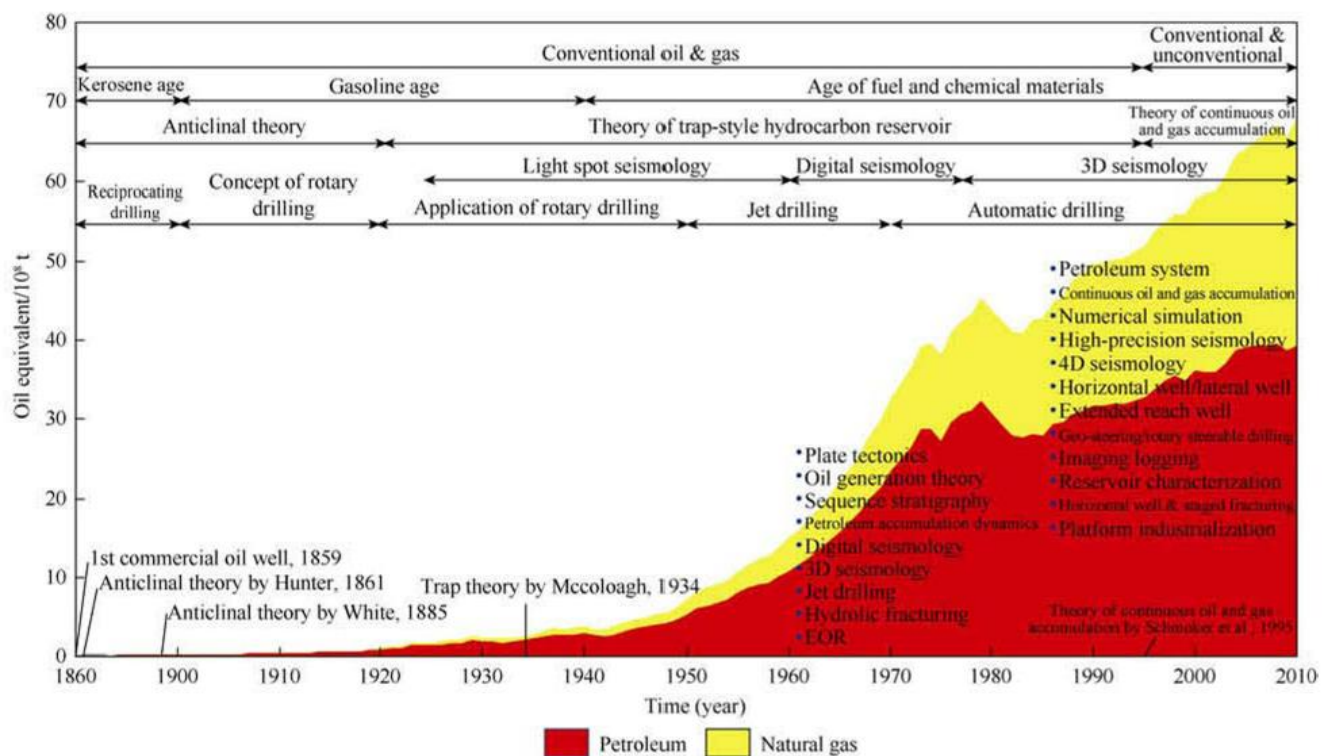


Figura 2 - História do desenvolvimento global da indústria de óleo e gás bem como suas teorias e tecnologias (13).

Esse crescimento se deu em função das várias e crescentes tecnologias que dependem da energia e das matérias primas advindas do petróleo. Em 2003, com uma população mundial de 6,27 bilhões de habitantes, o consumo médio anual total de energia por pessoa era de 1,69 toneladas equivalente de petróleo (tep), ou seja, o consumo diário médio de energia era de 46 300 kcal per capta (14).

Para suprir essa grande demanda, obtemos energia de fósseis (gás natural, petróleo e carvão), ligações atômicas (energia nuclear), do vento, da água, do sol, de biomassa, tanto fontes renováveis quanto não renováveis. Independentemente da natureza do combustível, é possível observar que o petróleo e os combustíveis fósseis são a principal fonte de energia atual, como pode ser visto na Figura 3 e na Figura 4.

Energia primária				Brasil	Mundo
Total, bilhões de tep				0,193	10,7
Participação das fontes (%)	Não-renováveis	Fósseis	Petróleo	43,6	35,3
			Gás natural	6,6	20,9
			Carvão	6,8	24,1
		Nuclear		1,8	6,4
			Subtotal	58,7	86,6
	Renováveis	Tradicionais	Biomassa tradicional	19,0	9,4
			Hidráulica	15,3	2,1
		Modernas, "novas"	Biomassa moderna	6,9	1,2
			Outras: solar, eólica etc.	< 0,1	1,7
		Subtotal		41,3	14,4

Figura 3 - Energia primária no Brasil e no mundo em 2003 (14).

Energia			Brasil	Mundo
Total, Bilhões de tep			0,296	12,928
Participação das fontes em %	Fósseis	Petróleo	48,14	32,57
		Gás Natural	12,06	23,71
		Carvão	5,17	30,03
	Nuclear		1,18	4,44
	Convencionais	Hidráulica	28,24	6,80
	Outras Renováveis		5,36	2,45

Figura 4 - Energia primária no Brasil e no mundo em 2014 [Adaptado de (15)].

No Brasil, o primeiro poço de petróleo foi perfurado em 1897 por Eugênio Camargo no estado de São Paulo e desde então só tem crescido. A fundação da Petrobrás em 1953, por exemplo, possibilitou o crescimento da produção de 750 m³/dia para 182.000 m³/dia da sua criação até o final dos anos 90. Em um anúncio em seu próprio site, a Petrobrás afirma

que o lucro líquido de janeiro à setembro de 2013 foi de aproximadamente R\$17,28 bilhões, mostrando a dependência e a importância econômica desse tipo de exploração (11; 16; 17). Através de dados do IBGE e da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis é possível acompanhar esse crescimento, que pode ser observado na Figura 5.

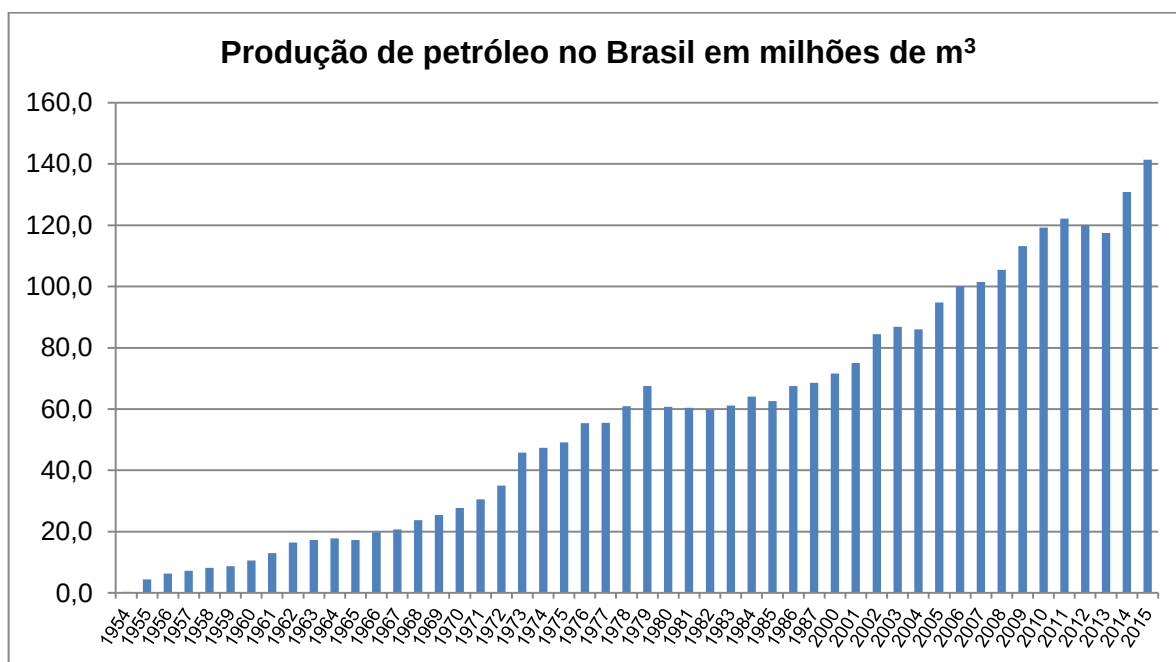


Figura 5 - Evolução da extração anual de Petróleo bruto no Brasil [Dados de (16; 18)].

Atualmente a existência de reservas de petróleo e gás na faixa do subsolo oceânico brasileiro que antecede a densa camada de sal (o chamado pré-sal) tem sido considerada uma grande oportunidade em todos os aspectos no contexto de crise energética mundial.

Segundo estudos feitos no país, o petróleo advindo do pré-sal situa-se numa área de 300 quilômetros do litoral entre os estados do Espírito Santo e Santa Catarina. Estima-se que a área da província do pré-sal seja de 112 mil km² e que apenas os volumes de produção potencial nas áreas de Tupi, Iara, Guará e Parque das Baleias já representam mais que o dobro da produção originada pelas demais reservas conhecidas no país, mostrando a importância desse tipo de exploração (19; 20).

De acordo com o relatório anual da ANP (21), em 2014 o Brasil possuía uma reserva provada de 16,2 bilhões de barris, das quais 832 milhões em terra e 15,4 bilhões de barris em mar. Como as descobertas de petróleo na camada do pré-sal são estimadas em 50 bilhões de barris, este novo cenário trará profundas implicações para a economia brasileira, havendo a expectativa que em 2035 o Brasil se torne o quinto maior produtor mundial de petróleo (1).

Apesar do descobrimento dessas grandes reservas, o nosso país ainda conta com muitos desafios tecnológicos, já que as reservas encontram-se em profundidades que ultrapassam os 7 mil metros em relação ao nível do mar, com elevadas pressões e temperaturas.

Composição Química do Petróleo

O petróleo bruto é uma mistura de centenas de compostos de hidrocarboneto que variam de tamanhos: desde a menor molécula, o metano, até grandes compostos contendo 300 ou mais átomos de carbono. Alguns exemplos típicos estão representados a seguir:

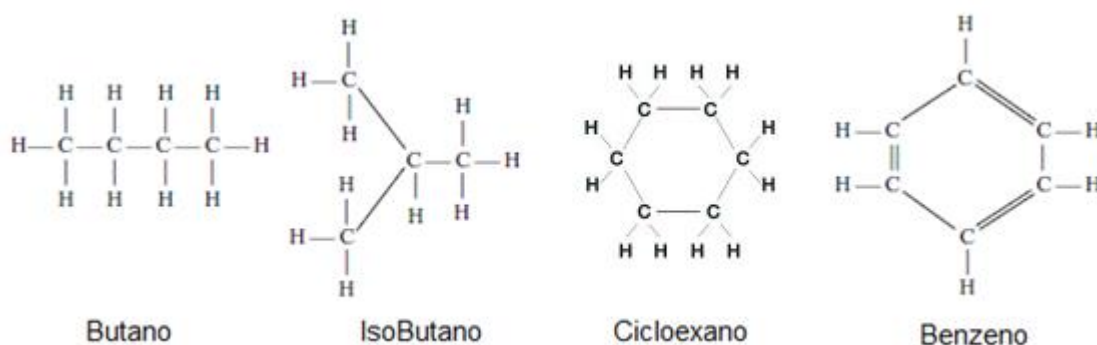


Figura 6 - Alguns exemplos de hidrocarbonetos.

Os hidrocarbonetos que constituem o petróleo podem ser separados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Frações típicas de constituintes do petróleo (11).

Fração	Temperatura de ebulição (°c)	Carbonos	Usos
Gás residual	-	C ₁ - C ₂	Gás combustível.
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	Até 40	C ₃ - C ₄	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40-175	C ₅ - C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175-235	C ₁₁ - C ₁₂	Iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ - C ₁₇	Diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305-400	C ₁₈ - C ₂₅	Combustível, matéria prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ - C ₃₈	Óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 50	C ₃₈₊	Asfaltos, piche, impermeabilizantes.

O teor de carbono é normalmente por volta de 83-87%, enquanto o teor de hidrogênio varia entre 10 e 14%. Além disso, encontram-se também em pequenas quantidades oxigênio, enxofre e metais (Ni e V) (22). Esses metais atrapalham o refino do óleo já que afetam seu processamento podendo causar deterioração grave na vida do catalisador da maioria dos processos catalíticos. Em relação à qualidade de produtos combustíveis as concentrações elevadas de níquel e vanádio são inaceitáveis em óleos combustíveis utilizados na produção de certos aços (23).

Como é impossível separar todas as fases e constituintes do petróleo, uma técnica usada é separar os principais grupos de componentes: os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Essa técnica, chamada *SARA-separation (saturated aromatic resins asphaltenes)*, está descrita na norma ASTM D 4124 e é ilustrada na Figura 7.

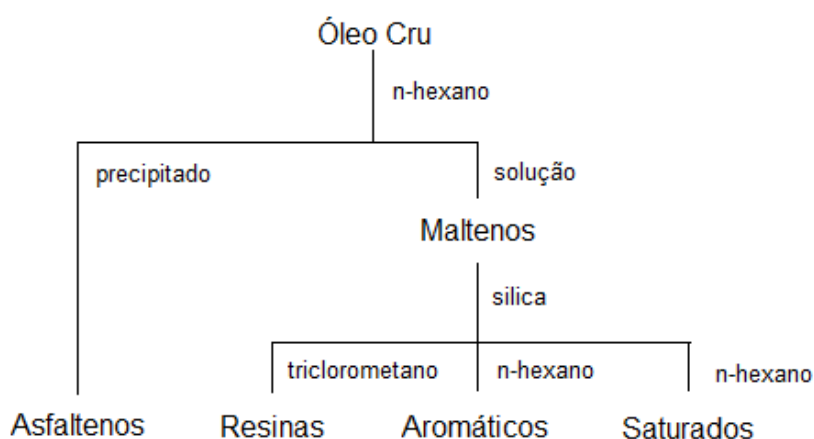


Figura 7 - Esquema *SARA-Separation* (24).

Primeiramente, adicionam-se solventes parafínicos como pentano, hexano e heptano, pois como os asfaltenos são insolúveis nesses solventes os mesmos são precipitados. A separação de saturados, aromáticos e resinas podem ser obtidas por cromatografia líquida pelas colunas amino, ciano ou amino-ciano devido a diferença de polaridade. Nesta segunda etapa os hidrocarbonetos saturados são eluídos por n-heptano, os aromáticos por uma mistura 2:1 em volume de n-heptano e tolueno enquanto as resinas por uma mistura de mesmo volume de diclorometano, tolueno e metanol.

Algumas características de seus componentes são:

Saturados: É o maior grupo, formado por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (nafta). São hidrocarbonetos não polares (alifáticos), sem

ligações duplas. Os cicloalcanos podem conter um ou mais anéis, que podem ter várias cadeias laterais.

A proporção de hidrocarbonetos saturados em um óleo em bruto normalmente diminui com o aumento da fração do peso molecular, assim, os hidrocarbonetos saturados são geralmente a fração mais leve do petróleo bruto (24).

Aromáticos: Os aromáticos referem-se ao benzeno e seus derivados estruturais. A maior parte dos compostos aromáticos contêm cadeias de alquila e anéis cicloalcanos. Os aromáticos polares, compostos aromático de elevado peso molecular, podem cair nas frações de resina ou de asfaltenos (24).

Resinas: Constituída por moléculas polares muitas vezes contendo heteroátomos tais como nitrogênio, oxigênio ou enxofre. As resinas têm uma maior proporção de H/C que os asfaltenos, 1,2-1,7 comparados com 0,9-1,2 dos asfaltenos. As resinas são estruturalmente semelhantes ao asfaltenos, mas com menor peso molecular (<1000 g/mol) (24).

Asfaltenos: Os asfaltenos são compostos aromáticos de grande cadeia molecular. A fração de asfaltenos, como as resinas, são definidas como a classe insolúvel onde são precipitados em alcanos de baixo peso molecular, como pentano, hexano ou heptano. O precipitado é solúvel em solventes aromáticos como o tolueno e o benzeno, e possui uma alta porcentagem de heteroátomos (O, S, N) e constituintes organometálicos (Ni, V, Fe) no óleo cru (24).

Formação do Petróleo

A formação de um acúmulo de petróleo em uma bacia sedimentar requer a associação de uma série de fatores. Primeiramente, são necessários quatro elementos (rochas geradoras maduras, rochas reservatório, rochas selantes e rochas trapeadoras) e dois fenômenos geológicos dependentes do tempo (migração e sincronismo) (25).

A rocha geradora é o elemento mais importante e fundamental para a ocorrência de petróleo em quantidades significativas em uma bacia sedimentar visto que se este elemento faltar em uma bacia, a Natureza não terá meios de substituí-la, ao contrário dos outros elementos constituintes do sistema petrolífero, que mesmo estando ausentes podem ser de alguma forma compensados por condições geológicas. Uma rocha geradora deve possuir matéria orgânica em quantidade e qualidade adequadas necessárias para degradação do querogênio (parte insolúvel da matéria orgânica, formado a partir dos lipídios, proteínas e carboidratos, dos seres vivos). O dimensional da rocha geradora também deve ser levado

em consideração, pois uma rocha com quantidade e qualidade da matéria orgânica adequadas pode ser, por exemplo, muito delgada para gerar quantidades comerciais de petróleo (25).

Depois de gerado o petróleo, o mesmo migra para rochas reservatórios. Essa migração ocorre porque o óleo gerado passa a ocupar um espaço/volume maior do que o querogênio original na rocha geradora, que se torna supersaturada em hidrocarbonetos. A pressão faz com que a rocha se fracture, permitindo a expulsão dos fluidos para zonas de pressão mais baixa.

Em movimento, os fluidos petrolíferos são dirigidos para zonas de configurações geométricas que permitem fluxo para locais elevados e que não permitem escape. Essas zonas são denominadas rochas trapeadoras ou armadilhas e podem ser simples ou complexas, como superposição de dobras e falhas de natureza diversas.

Para que o fluido não escape como mencionado, deve existir uma situação de impermeabilização que é fornecida pelas rochas selantes. Elas são normalmente rochas com granulometria muito fina com várias ordens de grandeza menor que as outras rochas e estão situadas acima das rochas reservatório, que impedem o escape dos fluidos, aprisionando-os e formando assim uma acumulação petrolífera.

Denomina-se de rocha reservatório aquela com porosidade e permeabilidade adequadas à acumulação de petróleo. A porosidade, representada pela letra grega ϕ , é definida como a porcentagem (em volume) de vazios de uma rocha. Na maioria dos reservatórios a porosidade varia de 10 a 20%. Essas rochas são geralmente arenitos, calcarenitos e conglomerados diversos. Entretanto, qualquer rocha que contenha espaço poroso, de natureza diversa causada por fraturamento ou dissolução também pode fazer às vezes de rochas reservatório como folhelhos, conglomerados ou mesmo em rochas ígneas e metamórficas.

Exploração do Petróleo

Um poço de petróleo pode ser classificado, segundo a portaria ANP nº 75 (26), quanto a sua trajetória/geometria ou quanto a sua finalidade. Quanto à trajetória, o mesmo se classifica como:

- a) Poço Vertical é aquele projetado para atingir os objetivos colimados na vertical que passa pelo centro da mesa rotativa; o Poço Vertical não recebe identificação específica de tipo, a não ser quando é repetido;
- b) Poço Direcional, identificado com a letra D, é o poço propositalmente perfurado fora da vertical visando atingir objetivos específicos;

- c) Poço Horizontal, identificado com a letra H, é o poço direcional perfurado com a finalidade de atingir e/ou penetrar no objetivo horizontalmente ou sub-horizontalmente;
- d) Poço Repetido é o poço reperfurado em função da perda do poço original e visando aos mesmos objetivos e/ou alvo; os Poços Repetidos têm a sua identificação modificada acrescentando-se letras do alfabeto ao número do poço, de forma sequencial, evitando-se as letras D, H e P;
- e) Poço Partilhado ou Poço Multilateral, identificado com a letra P, é aquele que aproveita um poço já perfurado, ou parte dele, ou então é perfurado a partir de um poço piloto e que tem objetivos e/ou alvos diferentes do poço aproveitado ou do poço piloto;
- f) Poço Desviado é o poço cuja perfuração ou avaliação foi impedida pela presença de um obstáculo intransponível, sendo necessário um desvio para continuar a perfuração ou a avaliação, com o mesmo objetivo e/ou alvo.

Já quanto a sua finalidade temos as seguintes classificações:

- 1) Poço Exploratório Pioneiro: é aquele que visa testar a ocorrência de petróleo e/ou gás natural em um ou mais objetivos de um prospecto geológico;
- 2) Poço Exploratório Estratigráfico: é aquele perfurado com a finalidade de conhecer-se a coluna estratigráfica de uma bacia e obter outras informações geológicas de subsuperfície;
- 3) Poço Exploratório de Extensão: é aquele que visa delimitar a acumulação de petróleo e/ou gás natural em um reservatório;
- 4) Poço Exploratório Pioneiro Adjacente: é aquele que visa testar a ocorrência de petróleo e/ou gás natural em uma área adjacente a uma descoberta;
- 5) Poço Exploratório para Jazida Mais Rasa: é aquele que visa testar a ocorrência de jazidas mais rasas do que as já descobertas numa determinada área;
- 6) Poço Exploratório para Jazida Mais Profunda: é aquele que visa testar a ocorrência de jazidas mais profundas do que as já descobertas numa determinada área;
- 7) Poço Exploratório de Produção: é aquele que visa drenar uma ou mais jazidas de um campo;
- 8) Poço Exploratório de Injeção: é aquele destinado à injeção de fluidos visando melhorar a recuperação de petróleo, de gás natural ou a manter a energia do reservatório; e

- 9) Poço Especial: é aquele que visa permitir uma operação específica que não se enquadra nas situações anteriormente definidas;

Um poço pode ainda ser diferenciado quanto ao seu sistema de produção *onshore* (em terra) ou *offshore* (submarino). Se um poço for *offshore*, as atividades de perfuração, completação e manutenção (*workover*) dos mesmos são realizadas por sondas de intervenção montadas em plataformas auto eleváveis, semissubmersíveis ou navio sondas, como pode ser observado na Figura 8.

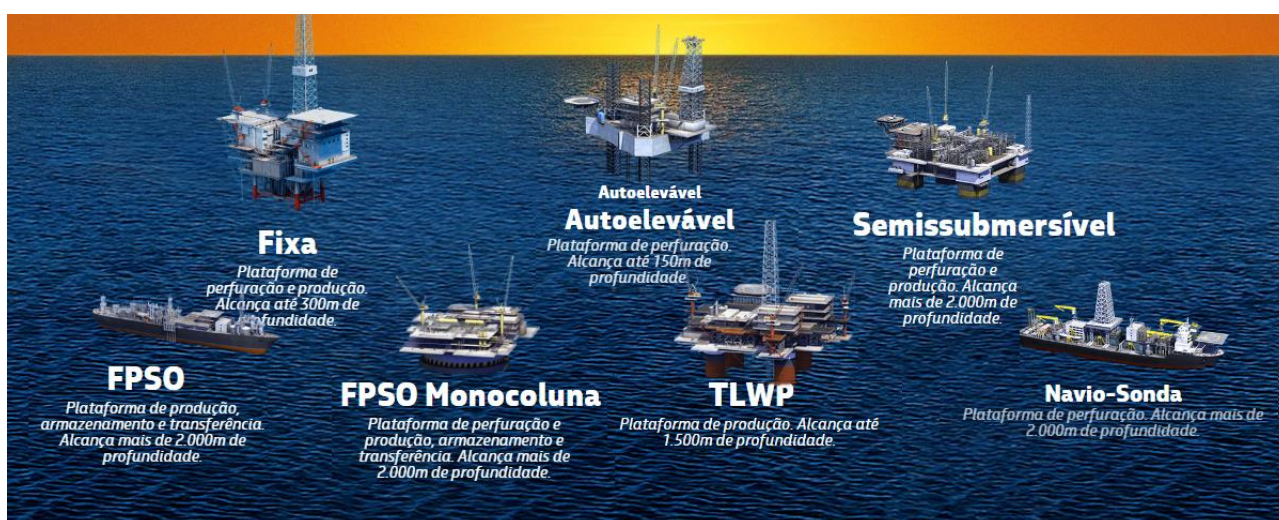


Figura 8 - Tipos de Plataformas marítimas (27).

Quanto ao projeto de um poço de petróleo, este passa por diversas etapas: planejamento, perfuração e cimentação, completação, produção e abandono. Na etapa de planejamento, estudos sísmicos determinam a região de maior probabilidade de acúmulo de hidrocarbonetos e é uma etapa importante já que nela são previstas as quantidades de hidrocarbonetos que serão produzidas e irão compensar os altos custos da perfuração, completação e produção.

Na fase de perfuração, várias operações são feitas para atravessar as formações geológicas até as áreas onde se situam o petróleo. Para isso é usado o método rotativo na qual a perfuração é realizada pelo movimento de rotação de uma broca causando esmerilhamento da formação rochosa enquanto os cascalhos gerados são levados à superfície por meio da circulação de fluido no poço.

O poço é perfurado e revestido em etapas, logo a perfuração e a cimentação ocorrem de forma conjunta. Após a perfuração de uma determinada profundidade (etapa), são colocados os tubos de revestimento (tubos de aço especial com diâmetros variando, por exemplo, de 30 polegadas a 5 ½ polegadas do topo até o final do poço). O espaço anular entre os tubos de revestimento e as paredes do poço é cimentado com a finalidade de isolar

as rochas atravessadas, impedindo o deslocamento de fluidos por esse espaço, suportar mecanicamente o revestimento e permitir o avanço da perfuração com segurança. Após as operações de cimentação, a coluna de perfuração é novamente descida ao poço, tendo na sua extremidade uma nova broca de diâmetro menor do que a do revestimento para o prosseguimento da perfuração. A Figura 9 ilustra esse processo.

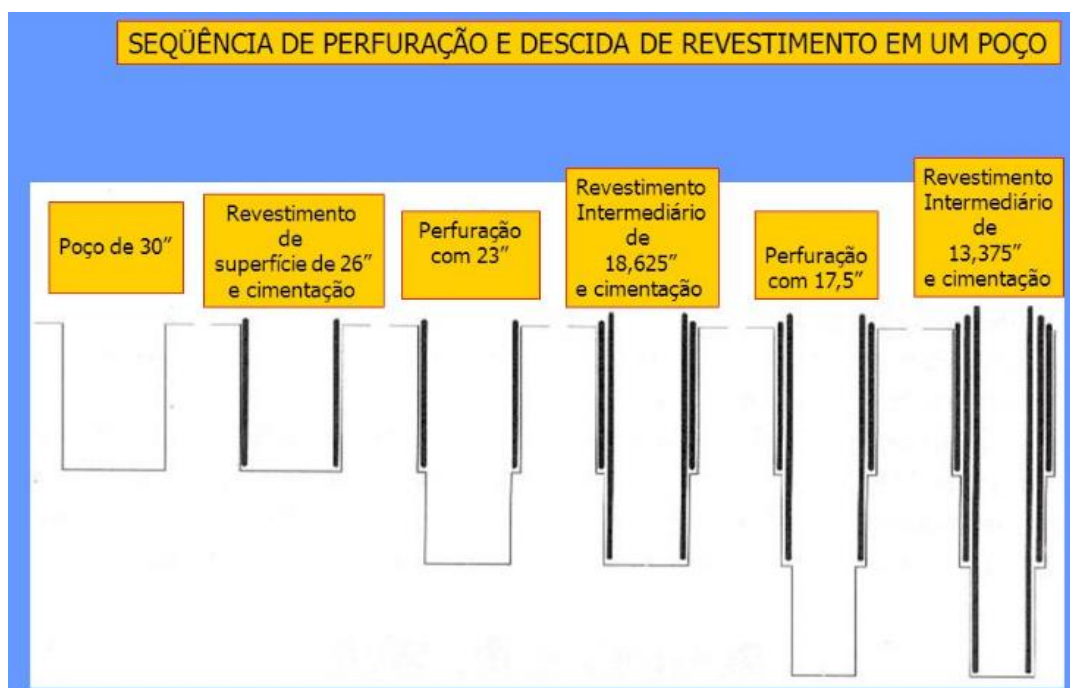


Figura 9 - Exemplo de sequência de perfuração e descida de revestimento em um poço de petróleo.

Ao terminar a etapa de perfuração, é preciso equipar o poço para permitir a operação de produção, essa etapa denomina-se completação. Nesta fase são instalados todos os acessórios e equipamentos que irão permitir a operação segura de retirada dos hidrocarbonetos (seja óleo e/ou gás), pois o tubo de revestimento não pode ser usado na maioria dos casos por fator de segurança.

Entre as etapas normalmente executadas na completação de poços de petróleo *offshore* temos simplificadamente: a substituição do fluido de perfuração e condicionamento do poço (limpeza interna), e a instalação do sistema de contenção de areia para poços abertos (*gravel pack*, *stand alone*, *frack pack* ou telas expansíveis) ou completação inteligente em poços do pré-sal, instalando a coluna de produção.

No método mais comum de completação, que envolve cimentação do revestimento na área de interesse, a comunicação com a formação é feita através de buracos perfurados no revestimento e no cimento, denominados canhoneados.

Este canhoneio é feito na ultima etapa para comunicar o interior do poço com a zona de interesse.

Por fim, são instalados equipamentos de cabeça de poço, como ANM (árvore de natal molhada) no caso de poços *offshore* ou ANC (árvore de natal convencional), como pode ser visto na Figura 10.

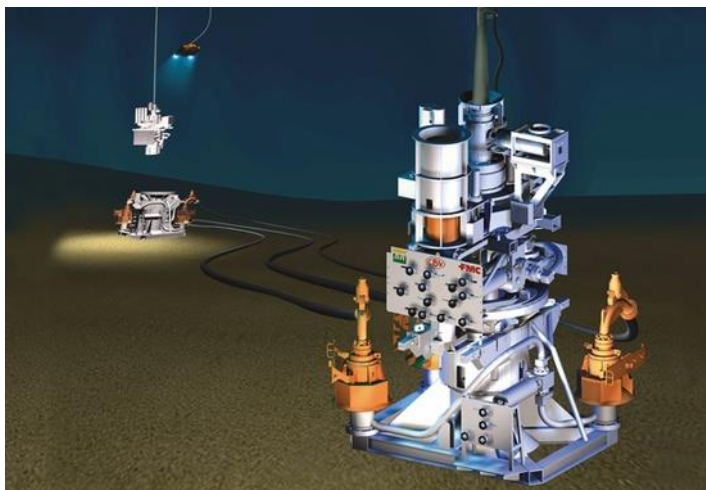


Figura 10 - Árvore de natal molhada no leito marinho (28).

Já para a produção do petróleo *offshore* são comumente utilizadas as FPSOs (*Floating Production Storage and Offloading*), TLWP (*Tension Leg Wellhead Platform*) ou em casos mais raros plataformas semi-submersíveis. A FPSO é uma unidade industrial flutuante utilizada para produção, processamento, armazenamento e escoamento da produção de petróleo para navios aliviadores. São utilizados em locais de produção distantes da costa com inviabilidade de ligação por oleodutos ou gasodutos. A Figura 11 ilustra uma FPSO.

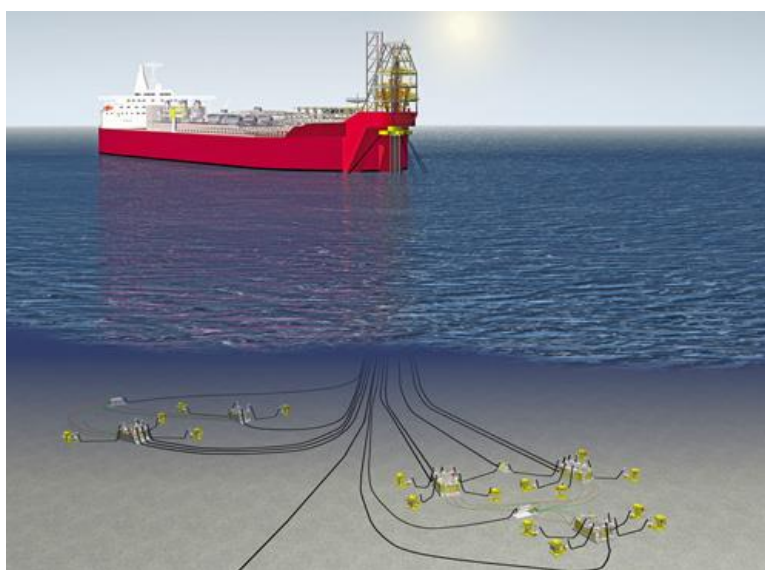


Figura 11 - Ilustração de uma FPSO produzindo óleo por diversos poços (29).

2.2. Cimentação de Poços de Petróleo

Ao contrário de construções de superfície, os poços de petróleo são muito menos tolerantes a erros de cimentação. Por exemplo, espessamento precoce pode ter consequências desastrosas para o poço, enquanto que tempos muito longos de espessamento podem causar grandes perdas financeiras devido ao *wait-on-cement* (WOC) excessivo entre os períodos de perfuração.

O primeiro uso de cimento em poço de petróleo conhecido na história ocorreu na Califórnia em 1883, embora apenas em 1902 se iniciou o uso do cimento Portland. No ano de 1910, Perkins patenteou um método de bombeamento onde a pasta era deslocada para o poço através de vapor, água ou fluido de perfuração e em 1922, Erle P. Halliburton patenteou o Jet Mixer, um misturador automático com jatos, fazendo com que a cimentação se tornasse prática essencial na construção de um poço (30).

A partir de 1923, fabricantes de cimento passaram a fabricar cimentos especiais para a indústria de petróleo (CPP). Até então, aguardava-se de 7 a 28 dias para o endurecimento do cimento, mas com o advento dos aditivos químicos, o tempo de pega foi sendo bruscamente reduzido para 72 horas até 1946. Hoje, as pastas podem se manter fluidas a alta temperatura e pressão por cerca de 4 horas, em geral, permitindo seu deslocamento em poços profundos. A partir deste tempo, a pasta endurece rapidamente e as atividades no poço só podem ser retomadas de 6 a 8 horas após a cimentação. O CPP é usado na produção e exploração de petróleo e gás em terra, *onshore*, bem como em poços de águas profundas, *offshore*.

Os principais componentes do cimento Portland são: óxido de cálcio, alumina e ferro, que combinados formam os seguintes compostos (31; 32):

- $3\text{CaO}.\text{SiO}$ - Silicato tricálcio ou Alita, representado por C_3S .
- $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ - Silicato dicálcico ou Belita, representado por C_2S .
- $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ - Aluminato tricálcico ou Celita, representado por C_3A .
- Fe_2O_3 – Ferro aluminato tetracálcio ou Ferrita, representado por C_4AF .

Em termos gerais, a “pega” do cimento refere-se à mudança do estado fluido para um estado rígido no qual o endurecimento refere-se ao aumento de resistência de uma pasta de cimento após a pega (33).

Quando o cimento é misturado na água, os silicatos e os aluminatos formam produtos de hidratação que, com o transcorrer do tempo, dão origem a uma massa firme e resistente. A hidratação dos aluminatos (C_3A e C_4AF) resulta na formação de etringitas que

assumem formas de agulhas e começam minutos após o início da hidratação, sendo estas responsáveis pelo processo de hidratação (pega) do cimento (34).

A hidratação do C_3S e C_2S origina silicatos de cálcio hidratados que possuem composição química variada e são representados genericamente por C-S-H e hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$. Esses compostos preenchem o espaço ocupado previamente pela água e pelas partículas de cimento em dissolução. Os cristais de C-S-H formados são pequenos e fibrilares enquanto o $Ca(OH)_2$ forma grandes cristais prismáticos (34).

Essas fases começam a criar algumas ligações interpartículas, resultando no endurecimento progressivo da pasta. Após algumas horas, ocorre a redução da velocidade à reação e o produto resultante é pouco solúvel na água.

Segundo a norma API 10A, os cimentos especiais para petróleo podem ser classificados de acordo com a composição (comuns, moderadamente resistente à sulfato e altamente resistente a sulfato) ou finalidade (35):

- Classe A: até 6000 ft, quando não se requer propriedades especiais;
- Classe B: até 6000 ft, quando se é necessário moderada à alta resistência a sulfatos;
- Classe C: até 6000 ft, quando se é necessário alta resistência inicial;
- Classe D: de 6000 a 10000 ft, para moderadas temperaturas e pressões;
- Classe E: de 6000 a 14000 ft, para altas temperaturas e pressões;
- Classe F: 10000 a 16000 ft para altas temperaturas e pressões;
- Classes G e H: sem aditivos até 8000ft;
- Classe J: 12000 a 16000 T e P extremamente altas pressões e temperaturas.

A classe mais utilizada atualmente é a classe G.

A cimentação de poços é classificada entre cimentação primária e cimentação secundária. A primária basicamente consiste no preenchimento do espaço anular entre os tubos de revestimento e a parede da formação rochosa. Seu principal objetivo em um poço de petróleo é proporcionar um completo e permanente isolamento dentro do poço. Para isso a parede de cimento deve impedir qualquer circulação de fluido (gás, óleo, água, etc.) entre diferentes camadas de rochas, e, portanto, uma boa remoção do fluido de perfuração do poço e a colocação do cimento são essenciais para evitar o fluxo interzonas. Além disso, a cimentação primária também tem como objetivo assegurar mecanicamente as paredes do poço e proteger o revestimento contra a corrosão pelos fluidos contidos nas formações rochosas (36).

O mau isolamento pode conduzir a problemas de poluição do ambiente ou taxas de produção mais baixas do que o esperado, e é por isso que a cimentação primária é muitas

vezes considerada como uma das operações mais importantes na construção do poço (36). Um exemplo de falha na cimentação está representado na Figura 12.

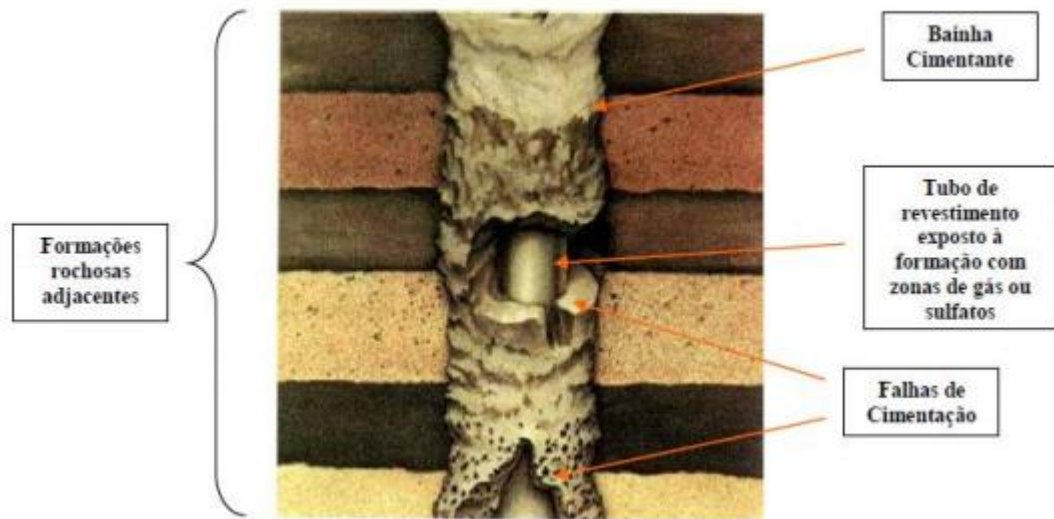


Figura 12 - Exemplo de falha na cimentação primária (37).

Já a cimentação secundária visa corrigir as falhas na cimentação primária ou impedir a produção do poço. Pode ser dividida em tampões, recimentação e compressão de cimento (*squeeze*).

Os tampões de cimento são realizados para abandono total, parcial, temporário ou nos casos de perda de circulação (Figura 13). Também servem como base para desvios ou outras operações.

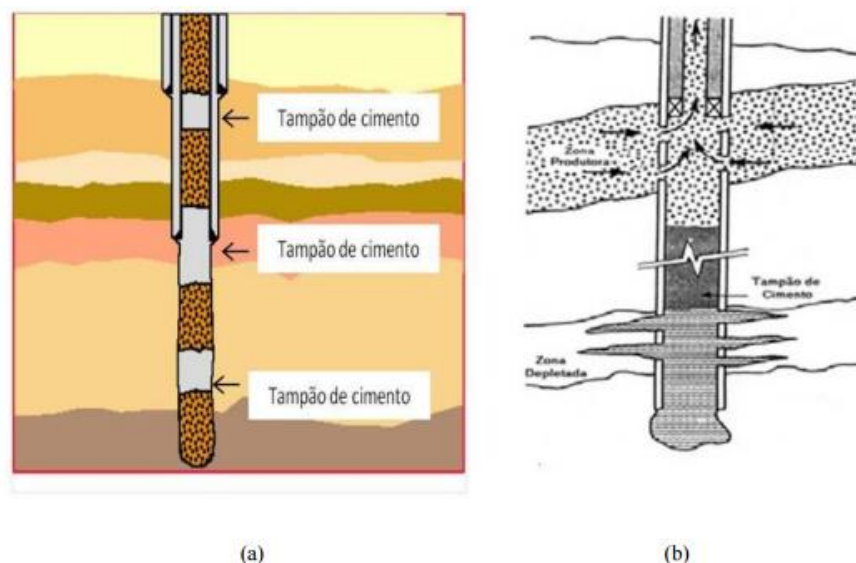


Figura 13 - (a) Tampão de abandono e (b) tampão para isolamento da área produtora (38).

A recimentação é a correção da cimentação primária quando o cimento não alcança a altura desejada no espaço anular entre a formação e o revestimento. Ela pode ocorrer quando a quantidade de cimento não é suficiente, o bombeio de cimento é intermitente, a formação absorve o fluxo do poço, entre diversos outros fatores. Para realizar a recimentação, o revestimento é canhoneado em dois pontos, onde é realizado um teste de circulação (para garantir que existe comunicação). Uma ferramenta de isolamento é instalada (*packer*) para isolar o anular do revestimento e por fim o cimento com volume determinado é bombeado e deslocado por um fluido para a área requerida através dos canhoneados. O esquema de uma recimentação está ilustrado na Figura 14.

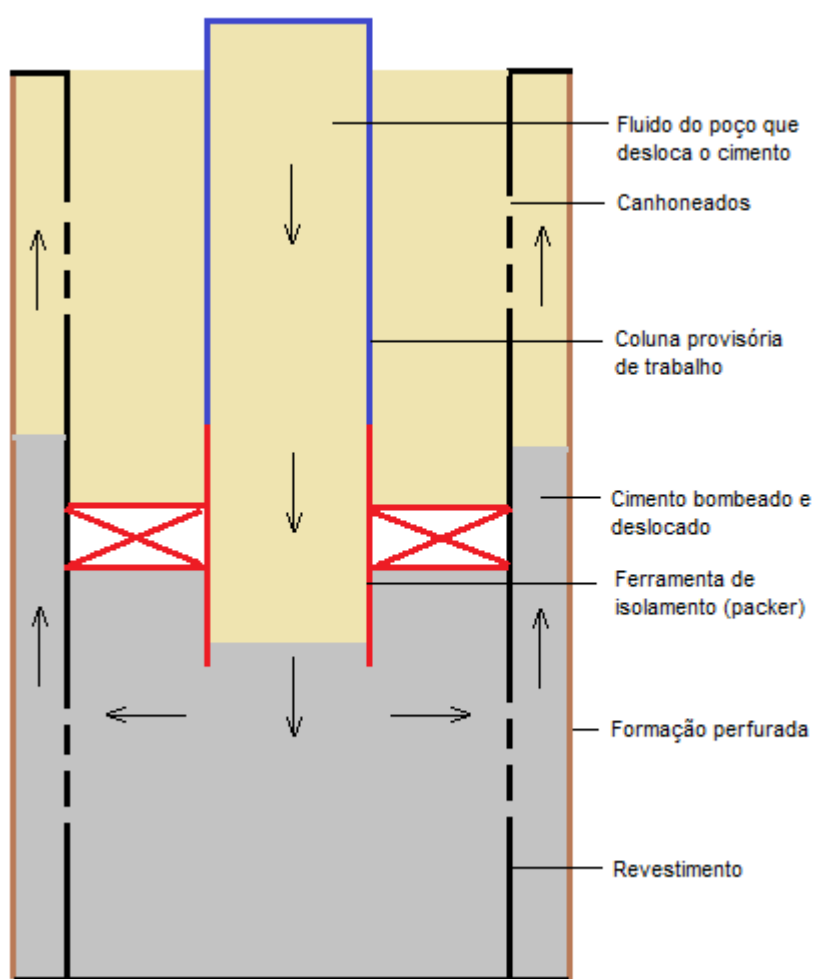


Figura 14 - Bombeio de cimento para recimentação.

Com a mesma finalidade da recimentação, a compressão de cimento (*squeeze*) se faz necessária quando o cimento não alcança a altura desejada no anular. Consiste na injeção forçada do cimento sob pressão através de apenas um canhoneado. Como não há circulação, há uma grande força (pressão) para empurrar o cimento para dentro do anular.

Dada à complexidade da aplicação e das suas condições extremas de temperatura e pressão, o CPP deve ser cuidadosamente projetado para atender aos exigentes requisitos, como tempo de pega, alta resistência sulfato, alta durabilidade, controle de perda de fluido, consistência, de baixa viscosidade, baixo fluido livre, e etc. No Brasil é utilizado o cimento CPP classe G, que deve seguir os requisitos físicos e químicos apresentados na norma ABNT 9831.

A verificação dessas características é feita através de testes laboratoriais, dentre os quais podemos destacar:

- **Reologia:** as propriedades reológicas estão relacionadas ao comportamento mecânico da pasta. Estes ensaios visam aperfeiçoar a eficiência com que a pasta de cimento desloca o fluido do espaço anular sob determinado regime de fluxo e a real pressão exercida sobre as paredes do poço.
- **Perda de fluido:** O teste de *fluid loss* visa medir a taxa de desidratação da pasta. A redução do filtrado de uma pasta através da adição de redutores de filtrado previne sua desidratação prematura, protege formações sensíveis e gera uma parede de menor espessura e baixa permeabilidade.
- **Fluido livre (*free fluid*):** Quando os sólidos de uma pasta não estão completamente dispersos na suspensão, pode ocorrer migração ascendente da água, que se acumula em bolsões nas partes mais elevadas da coluna de cimento. O fenômeno cria canais e altera a pasta ao longo da coluna.
- **Resistência à compressão:** Tem valor inversamente proporcional à razão água/cimento e não necessariamente à densidade. Uma boa resistência à compressão deve garantir a integridade da coluna de cimento.

Como a cimentação de poços de petróleo é considerada como uma das operações mais importantes na construção de um poço de petróleo (39), estudos que envolvem cimentação, seus aditivos e a influência de elevadas temperaturas e pressões são fundamentais nessa área.

Aditivos Para Cimentação

Como foi visto anteriormente, em operações típicas de poços de petróleo, uma série de tubos de revestimentos são descidos no poço aberto (recém perfurado) e uma pasta de cimento é deslocada entre o espaço anular do revestimento e o poço. Esta pasta é formulada de acordo com as condições de pressão e temperatura bem como a natureza geológica da formação. A sua composição pode, portanto, incluir retardadores ou

aceleradores, agentes ou os chamados estendedores (para sistemas leves), bem como a ponderação de outros tipos de aditivos especiais, como agentes de controle de filtrado.

Para controlar as propriedades do cimento, oito classes de diferentes aditivos podem ser incluídos na formulação (32):

1. Aceleradores: reduzem o tempo de pega da pasta diminuindo a taxa de hidratação do cimento por aumentar o caráter iônico da fase aquosa. Normalmente aumentam a resistência à compressão. Os compostos mais comuns são os sais cloreto de cálcio (CaCl) e cloreto de sódio (NaCl).
2. Retardadores: Altas temperaturas de formação associados com altas profundidades dos poços exigem a utilização de produtos químicos que retardam o tempo de endurecimento do cimento, ou seja, aumentam o tempo de bombeamento atrasando o tempo de pega. Alguns exemplos são compostos à base de lignossulfonatos, ácidos orgânicos, derivados de celulose e glicose. São importantes quando é necessária cimentação em altas profundidades, por exemplo.
3. Estendedores (ajustadores de densidade): materiais que permitem obter maior rendimento da pasta, resultando em pastas mais leves, reduzindo a quantidade de cimento por unidade de volume do conjunto de produtos. Permitem maiores alturas de pasta devido a menor densidade e conseqüentemente menor pressão hidrostática. Podem funcionar por absorção de água (argilas, como a bentonita, ou silicatos) ou pela adição de agregados com baixa densidade (pozolana, perlita, gilsonita). Atualmente também são utilizados bombeios de pasta espumada (com nitrogênio) ou microesferas de cerâmicas resultando em pastas extremamente leves.
4. Agentes de peso (ajustadores de densidade): materiais que aumentam a densidade da pasta de cimento.
5. Dispersantes: reduzem a viscosidade da pasta de cimento e ajudam a reduzir a perda de fluido em pastas densas;
6. Agentes de controle de perda de fluido (FLAs): visam evitar a desidratação prematura da pasta em zonas permeáveis controlando a perda de fase aquosa, minimizando a desidratação da pasta e reduzindo a migração de gases enquanto são bombeados pelas formações porosas. Como um dos fatores que afeta o controle do filtrado é o grau de dispersão, são utilizados simultaneamente com os dispersantes. Os mecanismos de atuação são a melhoria de distribuição das partículas e o aumento da viscosidade da água intersticial da pasta.
7. Aditivos especiais: aditivos miscelâneos, como, por exemplo, agentes anti-espuma, fibras e etc.

Como o trabalho foi baseado na síntese do AFS, somente será abordada uma pequena revisão sobre dispersantes e agentes de controle de perda de fluido (FLAs).

Dispersantes

As pastas de cimento para poços de petróleo contém alta concentração de partículas sólidas suspensas na água. O teor de sólidos é tão grande que pode chegar a 70% em peso (32). A reologia dessas suspensões é relacionada com a viscosidade da fase líquida contínua (em geral, água), a fração volumétrica de sólido e as interações entre partículas. Dispersantes de cimento, também conhecidos como superplastificantes, ajustam a interação entre as partículas a fim de obter uma reologia desejada (reduzindo a viscosidade da pasta, por exemplo).

Existem três tipos de mecanismo de dispersão: por efeito estérico, por efeito eletrostático e pela combinação dos dois efeitos, o eletro-estérico. Independentemente de qualquer mecanismo, o princípio de funcionamento dos dispersantes é diminuir a interação entre as partículas do meio, diminuindo assim sua viscosidade, resistência ao fluxo. Quanto maior a interação entre as moléculas, maior será a força necessária para promover um deslocamento, podendo até ser a diferença entre um estado líquido e um sólido.

No efeito estérico, as partículas da solução são afastadas umas das outras pela adição de uma molécula grande. Essas moléculas são, em sua maioria, polímeros cujas terminações têm alta afinidade com a superfície dos grãos do sistema, enquanto o restante da cadeia polimérica é solvatada pelo líquido, sendo assim responsável pela estabilização, diminuição da interação entre as partículas e consequente diminuição da viscosidade. A Figura 15 ilustra a interação entre dois grãos de cimento, enquanto a Figura 16 mostra uma representação esquemática da estabilização estérica de uma dispersão de cimento por adsorção polimérica.

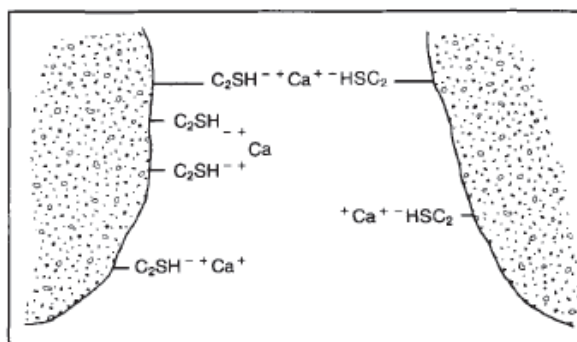


Figura 15 - Interação entre grãos de cimento (32).

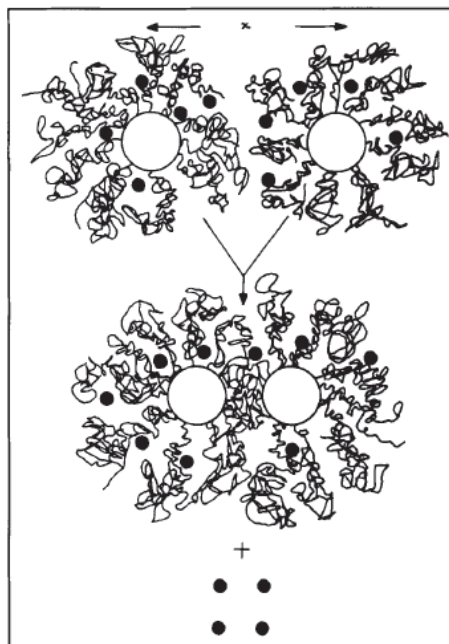


Figura 16 - Representação esquemática da estabilização estérica (32).

No mecanismo eletrostático, moléculas ou íons específicos são adicionados e adsorvidos na superfície das partículas, formando uma dupla camada elétrica. Essa camada faz com que as partículas sejam repelidas umas das outras, diminuindo a interação entre elas e diminuindo a viscosidade.

A combinação entre os dois mecanismos resulta no chamado efeito eletro-estérico, que é basicamente um polímero carregado. Neste tipo, as macromoléculas apresentam em seu final de cadeia cargas que se ligam eletrostaticamente a superfície das partículas, enquanto as porções solvatadas também são carregadas, gerando uma dupla repulsão: eletrostática e estérica.

O que acontece nas pastas de cimento é basicamente isso. Quando o cimento é misturado em água, começam as diversas reações de hidratação, como visto anteriormente. Assim, as partículas sólidas são carregadas positivamente e negativamente, formando uma rede estrutural contínua.

Normalmente são adicionados polímeros aniônicos, que se adsorvem nos sítios positivos desta rede. Não são utilizados polímeros catiônicos, pois sendo carregados positivamente eles competem com adsorção de cálcio e, portanto, prejudicaria o processo de hidratação do cimento.

Quanto à reologia das pastas de cimento é possível observar que seu comportamento varia de acordo com a sua concentração, como pode ser observado na Figura 17. Em baixas concentrações há um excesso de sítios de cargas positivas e o valor máximo da tensão de escoamento reflete no ponto máximo de interação na qual existe um balanço entre os sítios positivos e os sítios negativos. Após uma determinada quantidade de

dispersante, que varia de acordo com o mesmo, seu efeito é negativo na pasta, causando segregação das partículas e separação de fases como pode ser observada pela curva de água livre. Isso porque com altas concentrações, as superfícies dos grãos estão completamente cobertas de cargas negativas causando repulsão eletrostática e consequentemente levando à tensão de escoamento no valor zero (32; 40).

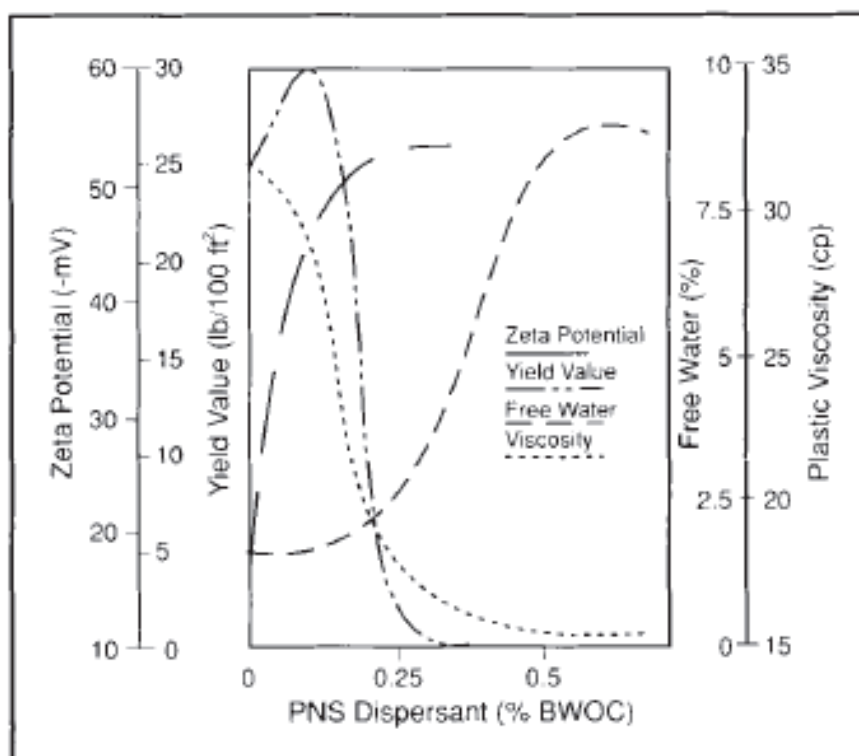


Figura 17 - Tensão de escoamento (*yield value*), viscosidade plástica (*plastic viscosity*), potencial zeta (*zeta potencial*), água livre (*free water*) para uma pasta de cimento a 85°C (40).

Martins e Bombard estudaram o uso de superplastificantes (Glenium 51) em pasta de cimento por metodologia de superfície de resposta e verificaram que o seu uso influenciou a tensão de escoamento, o módulo de armazenamento e principalmente a viscosidade plástica, que decaí exponencialmente com o aumento da quantidade de superplastificantes (41) obtendo o mesmo resultado descrito anteriormente. Mas associado a um aditivo tixotrópico (nanosílica, neste trabalho), manteve a pasta viscoelástica, evitando segregação das partículas de cimento.

Andersen e colaboradores estudaram o efeito da adição de sulfato de cálcio junto com o superplastificante naftaleno formaldeído sulfonado em cimentação de poços de petróleo. Verificou-se que com o aumento da concentração de CaSO_4 , há uma diminuição do potencial zeta das partículas, gerando um sistema disperso menos estável e um efeito plastificante menos evidente. No entanto, os autores afirmam que o efeito é provavelmente menos pronunciado em uma verdadeira pasta de cimento, pois nela o superplastificante

pode ser inicialmente dissolvido na água e é facilmente adsorvido, enquanto os íons Ca^{2+} e SO_4^- são liberados gradualmente (42).

Para este trabalho foi utilizado um dispersante de caráter eletro-estérico.

Perda de Fluido

Quando uma pasta de cimento é bombeada através do poço sob pressão, ocorre um processo de filtração onde a fase aquosa da pasta escapa para a formação rochosa permeável (parede do poço perfurado). A perda de apenas uma porção dessa água pode alterar significativamente as propriedades do cimento. Por exemplo, nas profundidades do poço onde mais tempo de bombeamento é necessário, o tempo de pega deve ser previsível e qualquer mudança na proporção de água no fundo do poço pode aumentar a densidade da pasta e reduzir drasticamente esse tempo, de modo que o trabalho é terminado de forma prematura e incompleta.

Os aditivos de perda de fluido reduzem a perda de água diminuindo a taxa de filtração, reduzindo a permeabilidade do “filter cake”, e / ou aumentando a viscosidade da fase aquosa. Por isso são divididos em duas classes principais: materiais particulados e polímeros solúveis em água (32).

Quanto aos materiais particulados, o primeiro aditivo sintetizado para controle de perda de fluido em pastas de cimento foi bentonita, que funciona entrando no “filter cake” e se aninhando entre as partículas de cimento. Como resultado, a permeabilidade dos fluidos diminui, fazendo com que a perda de fluido seja menor.

Quanto aos polímeros solúveis em água, estes atuam aumentando a viscosidade da parte aquosa e reduzindo a permeabilidade pelas paredes do poço. Esse efeito depende da massa molar do polímero e da sua concentração até um ponto em que a massa possa ser misturada e flua com facilidade. Alguns tipos de polímeros usados são: derivados de celulose, polímeros sintéticos não iônicos (como PVP, por exemplo), polímeros sintéticos aniônicos (como poliacrilamidas, por exemplo) e polímeros catiônicos (como polieterimida PEI, por exemplo).

Ainda, alguns polímeros podem ser usados tanto como dispersantes como controladores de perda de fluido, como pode ser visto pela Figura 18. Por melhorar o empacotamento dos grãos de cimento, reduzem a permeabilidade do filtrado, diminuindo a perda de fluido.

Cement: API Classes A and G
 API Fluid-Loss Test
 Screen: 325 mesh
 Pressure: 1000 psi
 Temperature 80°F

PNS Dispersant (%)	Fluid Loss (mL/30 min) at a Water Ratio (gal/sk) of			
	3.78	4.24	4.75	5.2
0.50	490	504	580	690
0.75	310	368	476	530
1.00	174	208	222	286
1.25	118	130	146	224
1.50	72	80	92	—
1.75	50	54	64	—
2.00	36	40	48	—

Figura 18 - Dispersantes como controladores de perda de fluido (32).

George e Gerke (43) desenvolveram uma classe de aditivos poliméricos preparados por condensação catalisada de formaldeído com acetona (ou uma substância derivada a partir de acetona) em que o polímero inclui grupos sulfonato de sódio em quantidades suficientes para tornar tais polímeros solúveis em água. A formulação utilizada foi acetona, formaldeído e bisulfito de sódio. Também misturaram a essa composição hidroxietilcelulose ou 2-acrilamida, 2-metil propano ácido sulfônico e acrilamida com a finalidade de se obter também o controle de perda de fluido.

Plank e Aignesberger (44) desenvolveram uma classe de dispersantes para cimentação de poços de petróleo com alto conteúdo de sal. Essa classe de dispersantes é baseada na condensação de cetona, aldeído e um composto introduzindo grupos ácidos. Um exemplo de formulação é a condensação da acetona, formaldeído e sulfito de sódio (AFS). No mesmo trabalho mostrou-se que a variação da quantidade molar de cada reagente e o tempo de reação influenciam as propriedades finais do dispersante.

Plank e colaboradores (45) estudaram o comportamento e efetividade da Poly(N,N-dimethylacrylamide-co-Ca 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) como aditivo de perda de fluido em presença do dispersante Acetona-Formaldeído-Sulfito (AFS) e verificaram que o mecanismo de funcionamento (CaAMPS® -co-NNDMA) é por adsorção. Ainda, verificaram que a falta de compatibilidade com AFS fazem com que o poder de perda de fluido seja reduzido quando usados em conjunto, aumentando a permeabilidade aos fluidos.

Em estudo posterior, Plank e Tiemeyer usaram esse mesmo aditivo de perda de fluido (CaAMPS® -co-NNDMA) com um retardante comercial (ácido NaAMPS® -co-itaconico) em alta temperatura (200°C). Nesse estudo mostrou-se que em altas temperaturas o retardante funciona muito bem, mas seu caráter aniônico perturba a adsorção de outros aditivos e afeta negativamente o uso do aditivo de perda de fluido, mostrando a importância de se estudar a interação entre vários aditivos.

Como o Brasil vem explorando recentemente várias jazidas de pré-sal, é importante estudar aditivos que conseguem trabalhar nessas condições específicas. Devido à grande interação entre os vários aditivos incluídos na pasta e à variação da composição do cimento em função da batelada, os testes são imprescindíveis para a previsão do desempenho da mesma a ser utilizada. Portanto, o estudo de perda de fluido, altas pressões e altas temperaturas são essenciais na cimentação desses poços de petróleo.

2.3. Reologia

A reologia é o ramo da física/ciência que estuda as deformações e escoamentos da matéria (sólida, líquida ou gasosa) que é submetida a uma tensão ou pressão.

Considerando duas placas paralelas de área A , uma estacionária e outra em movimento, e entre elas um fluido, define-se viscosidade como a razão entre tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento.

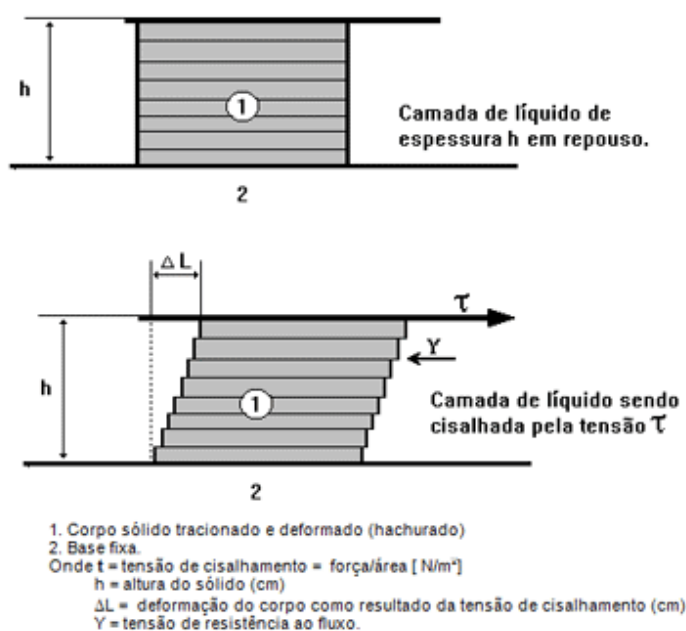


Figura 19 - Tensão de cisalhamento em placas paralelas (46).

A força F (N) aplicada nessa área A (m²) gera uma tensão de cisalhamento de valor:

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ (Pa)} \quad (1)$$

A taxa de cisalhamento ou taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), é dada pela variação da velocidade (dv) pela altura das placas paralelas (dh), podendo ser determinada através da Equação (2):

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} \quad (2)$$

Deste modo podemos definir matematicamente viscosidade como sendo a resistência ao escoamento:

$$\tau = \eta \left(\frac{dv}{dh} \right) \Rightarrow \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

O comportamento dos fluidos pode ser dependente do tempo ou independente do tempo, linear ou não linear, dependendo de sua natureza e propriedades moleculares. Para os fluidos independentes do tempo, existem os Newtonianos, onde a viscosidade é constante, e os não-Newtonianos, onde a viscosidade varia de acordo com a taxa de cisalhamento. A Figura 20 ilustra graficamente esse conceito para fluidos independentes do tempo.

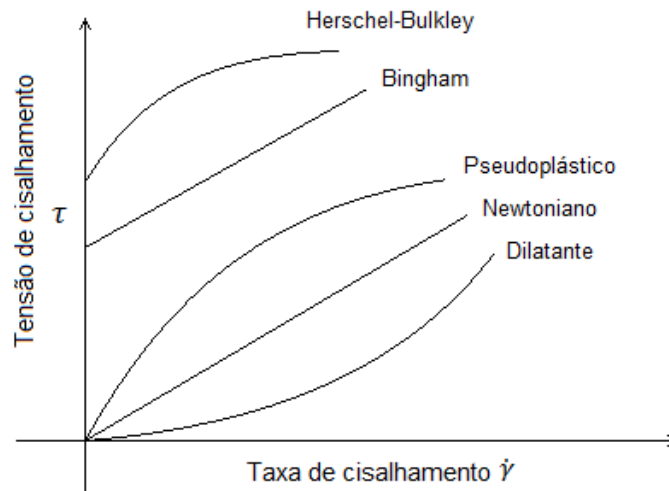


Figura 20 - Curvas típicas de fluidos independentes do tempo.

Em especial para as pastas de cimento (47), o modelo reológico normalmente utilizado para descrever o sistema é o modelo de Bingham, representado pela equação de reta:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (4)$$

Onde τ_0 é a tensão de escoamento do material, isto é, a tensão mínima de cisalhamento necessária para que o fluido comece a escoar.

Outros modelos reológicos usados para descrever o comportamento independente do tempo nos fluidos estão ilustrados na Figura 21, cuja representação de τ é dada pelo vetor tensão σ .

Model (Source)	Equation*
Casson (Casson, 1959)	$\sigma^{0.5} = (\sigma_0)^{0.5} + K_1(\dot{\gamma})^{0.5}$
Modified Casson (Mizrahi and Berk, 1972)	$\sigma^{0.5} = (\sigma_0)^{0.5} + K_1(\dot{\gamma})^{n_1}$
Ellis (Ellis, 1927)	$\dot{\gamma} = K_1\sigma + K_2(\sigma)^{n_1}$
Generalized Herschel-Bulkley (Ofoli et al., 1987)	$\sigma^{n_1} = (\sigma_0)^{n_1} + K_1(\dot{\gamma})^{n_2}$
Vocadlo (Parzonka and Vocadlo, 1968)	$\sigma = \left((\sigma_0)^{1/n_1} + K_1\dot{\gamma} \right)^{n_1}$
Power Series (Whorlow, 1992)	$\dot{\gamma} = K_1\sigma + K_2(\sigma)^3 + K_3(\sigma)^5 \dots$ $\sigma = K_1\dot{\gamma} + K_2(\dot{\gamma})^3 + K_3(\dot{\gamma})^5 \dots$
Carreau (Carreau, 1968)	$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \left[1 + (K_1\dot{\gamma})^2 \right]^{(n-1)/2}$
Cross (Cross, 1965)	$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + K_1(\dot{\gamma})^n}$
Van Wazer (Van Wazer, 1963)	$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + K_1\dot{\gamma} + K_2(\dot{\gamma})^{n_1}} + \eta_{\infty}$
Powell-Eyring (Powell and Eyring, 1944)	$\sigma = K_1\dot{\gamma} + \left(\frac{1}{K_2} \right) \sinh^{-1}(K_3\dot{\gamma})$
Reiner-Philippoff (Philippoff, 1935)	$\sigma = \left(\eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + ((\sigma)^2/K_1)} \right) \dot{\gamma}$

* K_1, K_2, K_3 and n_1, n_2 are arbitrary constants and power indices, respectively, determined from experimental data.

Figura 21 - Modelos reológicos de fluidos independentes do tempo (48).

Já os fluidos dependentes do tempo podem ser tixotrópicos ou reopéticos (Figura 22). Nos tixotrópicos, a uma taxa de cisalhamento constante, a viscosidade e a tensão de cisalhamento decrescem com o tempo, sendo alguns exemplos de materiais: fluidos do corpo humano (fluido sinovial, hialoplasma), catchup, certas argilas, lama proveniente da atividade vulcânica, suspensão de Policloreto de Vinila. Já os fluidos reopéticos, a uma taxa de cisalhamento constante, a viscosidade e a taxa de cisalhamento crescem com o tempo.

Alguns exemplos são: as suspensões de amido e de bentonita, além de alguns tipos de sóis (49).

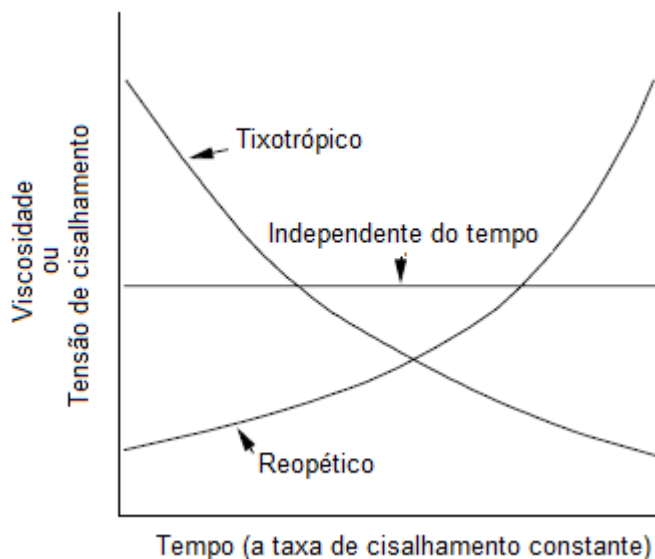


Figura 22 - Fluidos dependentes do tempo [Adaptado de (48)].

No estudo reológico dos fluidos podemos ter três tipos de modos de operação dos aparelhos de medição que são: regime permanente, regime oscilatório e regime transiente.

No regime permanente uma rotação na direção do fluxo é utilizada para aplicar uma taxa de deformação ou taxa de cisalhamento constante fornecendo a viscosidade em regime permanente de cisalhamento $\eta(\dot{\gamma})$. Esse tipo de medida fornece informações importantes sobre tensão crítica, viscosidade, comportamentos pseudoplástico e tixotrópico e prediz como materiais se comportam em situações reais como bombeamento, agitação e extrusão.

No regime oscilatório, as propriedades reológicas são medidas em modo oscilatório de cisalhamento onde a amplitude ou freqüência de oscilação é relacionada com a tensão ou deformação oscilatória resultante. A amplitude de oscilação deve ser pequena o suficiente para assegurar que as medidas realizadas estejam dentro da região viscoelástica linear (VEL). Todavia, suspensões como é o caso de pastas de cimento, nem sempre apresentam uma região VEL evidente.

Já os ensaios transientes são realizados quando o campo de fluxo varia com o tempo até atingir o regime permanente de cisalhamento. Um dos ensaios realizados em regime transiente é o crescimento de tensões antes de atingir o regime permanente (também conhecido como crescimento de tensões ou *overshoot*) (48).

Varredura de Amplitude

Os ensaios de reometria em modo oscilatórios são importantes para se conhecer as propriedades viscoelásticas da pasta de cimento e possuem como característica fundamental a não destruição das forças do material analisado.

Um determinado material pode apresentar o comportamento de um sólido ideal, um líquido ideal ou a mistura dos dois, o que chamamos de viscoelasticidade (Figura 23).

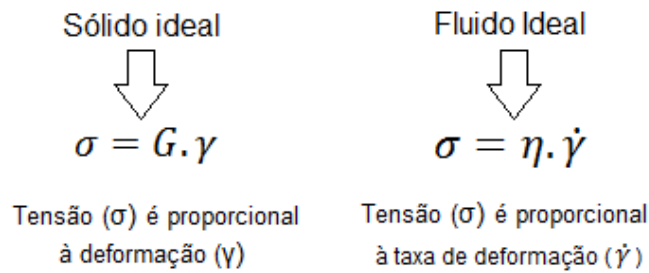


Figura 23 - Sólido ideal (lei de Hooke) e fluido ideal (fluido Newtoniano).

Para o ensaio oscilatório é aplicada uma deformação oscilatória (senoidal) e uma resposta é medida. Se o ângulo de fase (δ) entre a deformação e a resposta for 0° , então a resposta será puramente elástica, se for igual a 90° será puramente viscosa e se estiver entre um desses valores será uma resposta viscoelástica.

Logo a deformação irá variar da seguinte forma (50):

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (5)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (6)$$

Onde γ_0 é a amplitude de deformação, ω a frequência de oscilação e t o tempo.

Logo a taxa de deformação é dada por:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \cos \omega t \quad (7)$$

Portanto temos a viscosidade complexa η^* definida por:

$$\eta^* = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 i} e^{i\delta} = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \right] - i \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \right] = \eta' + i \cdot \eta'' \quad (8)$$

E o módulo complexo como:

$$G^* = G' + i.G'' \quad (9)$$

Sendo G' o módulo de armazenamento e G'' o módulo de perda.

As relações entre as viscosidades dinâmica e imaginária e os módulos de perda e armazenamento serão:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (10)$$

e

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (11)$$

Varredura de Frequência

No ensaio reológico oscilatório varredura de frequência, uma deformação fixa é aplicada com intuito de garantir que as medidas de viscosidade complexa estejam na região viscoelástica linear (representado pela parte inicial horizontal do gráfico de G' e G'' em função da deformação na varredura de amplitude). O resultado gerado é a viscosidade complexa η^* (Pa.s) em função da frequência angular.

Tixotropia

Segundo Barnes (51), a primeira vez que o termo tixotropia foi usado foi em 1927 por Peterfi que definiu o termo tixotropia, embora diferente do conceito utilizado atualmente. Somente em 1935 os autores publicaram um livro descrevendo detalhadamente o efeito tixotrópico de vários géis e pasta. Originalmente, o termo descrevia mudanças reversíveis de um fluido em fluxo para um gel sólido-elástico que eram apenas conhecidos anteriormente pela mudança de temperatura.

Hoje, o termo tixotropia se refere à contínua redução de viscosidade com o passar do tempo, quando uma carga/cisalhamento é aplicada em uma amostra deixada previamente em repouso, e a subsequente recuperação (ao menos parcial) da viscosidade, quando a carga/cisalhamento é removida.

É importante reforçar que o fenômeno de tixotropia não pode ser confundido com plasticidade, embora os dois efeitos estejam presentes simultaneamente. A viscosidade

efetiva de um fluido de Bingham depende da taxa de cisalhamento, enquanto a viscosidade de um fluido tixotrópico depende do tempo de cisalhamento, além da taxa de cisalhamento. Adicionalmente a estrutura gel muda com o tempo, de acordo com o cisalhamento anterior e por isso os fluidos tixotrópicos são chamados de “fluidos com memória”.

No entanto, no caso de materiais cimentícios, a medida de tixotropia não é tão simples como no caso de materiais sol-gel, visto que a variável tempo também é afetada pelo processo de hidratação assim que o cimento e a água são misturados em conjunto.

Essa medida é importante para uma boa cimentação, pois em uma operação com cimento é necessário fluxo com baixa viscosidade em altas taxas de cisalhamento, enquanto a pasta é bombeada, mas ao mesmo tempo grande viscosidade ao cessar o bombeio para que a pasta permaneça no lugar (recuperação da viscosidade).

2.3. Design of Experiments (DOE)

Segundo Johnston e Pennypacker, delinear um experimento é planejar condições de controle e experimentais de modo a permitir comparações significativas entre elas, verificar os efeitos das variáveis independentes e responder ao problema de pesquisa (52). Algumas vantagens de seu uso são (53):

- Redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- Determinação da confiabilidade dos resultados;
- Realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- Seleção das variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios;
- Representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

Coleman e Montgomery apresentam um roteiro para o projeto de um experimento, nele estão as etapas (54):

1. Conhecimento e exposição do problema: levantar o máximo de informações sobre o problema/desenvolvimento a ser analisado para evitar as duplas interpretações ou surpresas não consideradas.

2. Escolha de fatores e níveis: Introduzir estímulos nos fatores de controle e avaliar seu efeito nas respostas definindo os fatores (entradas do processo) e níveis do projeto.
3. Seleção de resposta(s): são as variáveis dependentes que sofrem alteração durante a realização do experimento. Essas ocorrem quando os estímulos são inseridos propositalmente no sistema para análise. As respostas (variáveis de saída) devem ser capazes de prover informações suficientes para a correta análise e solução do problema/ desenvolvimento.
4. Escolha do projeto de experimentos: escolha do tipo planejamento (experimental) sendo que deve-se considerar o tempo, o custo, a dificuldade e os objetivos pretendidos.
5. Realização do experimento: Processo de realização do mesmo e coleta de dados. Os erros experimentais devem sempre ser evitados.
6. Análise estatística de dados: utilizando os métodos estatísticos, analisar o resultado e tirar as conclusões. Podem ser utilizados *softwares* que auxiliam nesta etapa (MINITAB, STATISTICA, SAS, SPSS, por exemplo).
7. Conclusões: Devem ser apresentadas as conclusões através dos resultados obtidos, juntamente com as inferências estatísticas. Se possível, confirmações devem ser executadas para validar os resultados e conclusões.

As etapas (1), (2) e (3) são denominadas de planejamento pré-experimental. Esse roteiro não segue necessariamente a ordem quando aplicado na prática e algumas etapas podem ser realizadas simultaneamente e outras em ordem inversa.

Técnica de Planejamento e Análise de Experimentos

Para a escolha do tipo de planejamento experimental (etapa quatro do roteiro) deve-se considerar o tempo, o custo, a dificuldade e os objetivos pretendidos, com o objetivo de garantir que os recursos disponíveis sejam bem utilizados e que as informações sejam confiáveis. Diversas técnicas podem ser utilizadas, dentre elas temos:

- Planejamento fatorial completo 2^k
- Planejamento fatorial fracionado $2^{(k-p)}$
- Metodologia de superfície de resposta

A Figura 24 mostra os diferentes métodos estatísticos utilizados de acordo com número de fatores e restrições/complexidade da superfície.

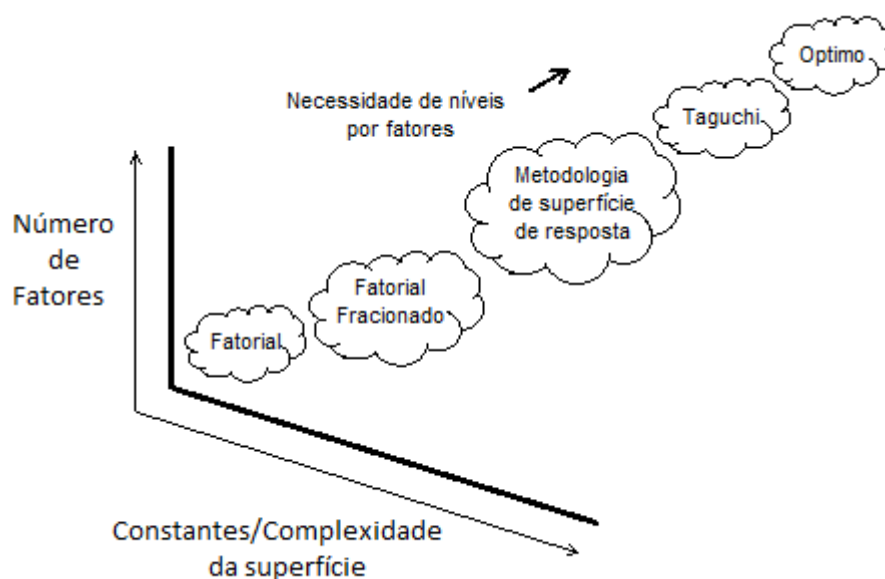


Figura 24 - Progressão de vários métodos estatísticos [Traduzida de (55)].

Fatorial Completo

O exemplo mais simples de planejamento é o modelo fatorial completo, que consiste na combinação de todos os fatores escolhidos pelo pesquisador. É um método eficiente que permite estudar todas as interações entre os fatores, porém apresenta como grande desvantagem um número muito grande de ensaios.

O número de corridas necessárias para um experimento fatorial completo com 2 níveis é 2^k onde k é o número de fatores. É possível observar que à medida que o número de fatores aumenta, o número de corridas aumenta exponencialmente. Por exemplo, um experimento fatorial completo com 2 níveis e 6 fatores requer 64 corridas (2^6).

A partir da matriz de planejamento podemos formar a tabela de coeficientes de contraste, multiplicando um a um os sinais das colunas apropriadas para obter as novas colunas correspondendo às interações. Por exemplo, considerando uma reação química onde podemos variar 3 fatores: temperatura (20 e 30 graus Celsius), catalizador (A e B) e concentração (1 e 2 mols) temos a seguinte matriz de planejamento:

Fator	Limite Inferior	Limite Superior
Temperatura	20	30
Catalizador	A	B
Concentração	1	2

Tabela 2 - Matriz de planejamento de um experimento 2^3 .

Número do teste	Fatores de controle			Resposta avaliada
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	-1	y_1
2	1	-1	-1	y_2
3	-1	1	-1	y_3
4	1	1	-1	y_4
5	-1	-1	1	y_5
6	1	-1	1	y_6
7	-1	1	1	y_7
8	1	1	1	y_8

Segundo Montgomery (3), o modelo estatístico de um experimento 2^k é dado pela equação (12):

$$y = k + k_1x_1 + k_2x_2 + k_3x_3 + k_4x_1x_2 + k_5x_2x_3 + k_6x_1x_3 + k_7x_1x_2x_3 \quad (12)$$

Onde:

k é uma constante,

x_1 é o primeiro fator

x_2 é o segundo fator

x_3 é o terceiro fator

k_1 é o coeficiente do fator x_1

k_2 é o coeficiente do fator x_2

k_3 é o coeficiente do fator x_3

k_4 é o coeficiente da interação entre fatores x_1 e x_2

k_5 é o coeficiente de interação entre fatores x_2 e x_3

k_6 é o coeficiente de interação entre fatores x_1 e x_3

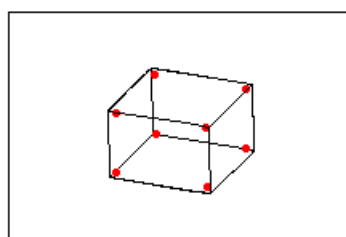
k_7 é o coeficiente de interação entre fatores x_1 , x_2 e x_3

Fatorial Fracionado

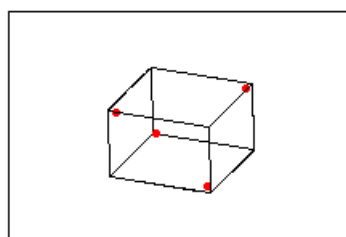
Se for assumido que as interações de maior ordem (2ª ordem ou acima) puderem ser desprezíveis no modelo fatorial completo, pode ser usado o experimento fatorial fracionado, no qual os investigadores executam somente um subconjunto ou "fração" das corridas no experimento fatorial completo. Experimentos fatoriais fracionados apresentam bons resultados quando os recursos são limitados ou quando o número de fatores no experimento

é grande demais, pois se usa menos corridas do que os experimentos fatoriais completos (56).

Os experimentos com fatoriais fracionados são utilizados em experimentos pilotos (*screening experiments*), nos quais são utilizados muitos fatores, no intuito de identificar aqueles com efeito significativo, os quais são estudados num experimento mais completo. Também é possível combinar dois, ou mais, planejamentos fracionários para depois montar um planejamento maior e estimar os efeitos dos fatores e combinações que interessam.



Experimento fatorial completo



Experimento fatorial com fração 1/2

Figura 25 - Comparação entre o modelo fatorial completo e o fatorial fracionado (57).

Montgomery (2005) justifica o uso dessa técnica por três ideias importantes de sustentação:

- a) Dispersão de efeitos: quando existem vários fatores de controle, torna-se provável que o processo seja influenciado por somente alguns efeitos principais e de interação de ordem inferior;
- b) Propriedade de projeção: os experimentos fatoriais fracionados podem ser planejados em matrizes maiores, que podem ser construídas a partir de um subconjunto de fatores significativos;
- c) Experimentação sequencial: quando é possível combinar as corridas de dois ou mais experimentos fatoriais fracionados.

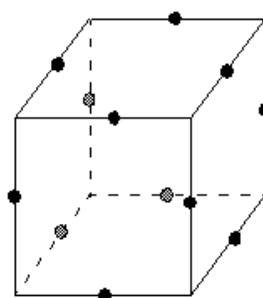


Figura 26 - Experimento Box-Behnken com três fatores. Os pontos representam as corridas experimentais executadas.

A análise estatística descritiva dos efeitos principais e das interações entre os fatores é igual tanto para o modo fatorial completo, quanto para o modo fracionado.

Metodologia Superfície de Resposta (MSR)

De acordo com Mason, Gunst e Hess existem quatro razões importantes para utilização da metodologia de superfície de resposta (58).

- A função de resposta é caracterizada em uma região de interesse;
- Inferências estatísticas podem ser feitas sobre a sensibilidade da resposta aos fatores de interesse,
- Níveis de fatores podem ser determinados para que a variável da resposta seja otimizada (por exemplo, máximo ou mínimo), e
- Níveis de fatores podem ser determinados a fim de simultaneamente, otimizar diversas respostas; se a otimização simultânea não for possível, compensações são facilmente perceptíveis.

A MSR é uma metodologia de otimização introduzida por Box e Wilson no início dos anos de 1950 e consiste de um grupo de técnicas matemáticas e estatísticas para estudar empiricamente o relacionamento entre os fatores de entrada e uma ou mais respostas medidas, ou seja, para uma resposta y , e um vetor de variáveis x influenciando y . As variáveis de entrada são às vezes denominadas de variáveis independentes, e estão sujeitas ao controle de engenheiros e cientistas para proposta de teste ou experimento. A relação entre x e y se dá pela equação (13):

$$y = f(x) + \varepsilon \quad (13)$$

Onde ε é um erro aleatório experimental assumindo ter média zero. Como a função resposta verdadeira $f(x)$ é normalmente desconhecida, cria-se uma aproximação estimada $g(x)$ que é chamada de superfície de resposta.

$$\hat{y} = g(x) \quad (14)$$

Os modelos mais largamente utilizados em MSR para aproximar tais funções são modelos polinomiais de baixa ordem. O modelo de primeira ordem está representado pela Equação (15), enquanto o de segunda na Equação (16).

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^p b_i \cdot x_i \quad (15)$$

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^p b_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1, i < j}^p b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^p b_{ii} \cdot x_i^2 \quad (16)$$

Na qual p é o número de parâmetros no modelo ajustado, b_0 é o coeficiente constante, b_i é o coeficiente linear, b_{ij} é o coeficiente de interação entre x_i e x_j , e b_{ii} é o coeficiente quadrático do x_i .

Dentre os experimentos mais utilizados na metodologia da superfície de resposta estão os experimentos compostos centrais (CCD – Central Composite Design) e os de BoxBehnken (BBD – Box-Behnken Design), que delimitam os níveis do planejamento.

O CCD é uma matriz formada por três grupos distintos de elementos experimentais: um fatorial completo ou fracionado, um conjunto de pontos centrais e, um grupo de níveis extras denominados pontos axiais. O número de pontos axiais em CCD é igual ao dobro do número de fatores e estes pontos representam os valores extremos, como ilustrado na Figura 27.

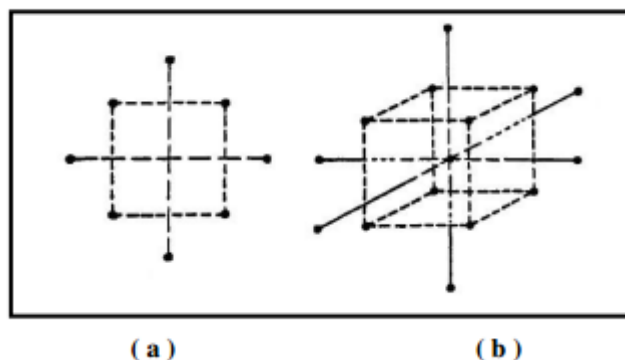


Figura 27 - Pontos centrais cubo-estrela em um experimento com (a) 2 e (b) 3 fatores (59).

Já o BBD é um modelo quadrático independente que não contém fatoriais completos ou fracionários. Neste arranjo, as combinações de fatores são os pontos médios das arestas das faces do espaço experimental, além dos pontos centrais, como pode ser observado na Figura 28.

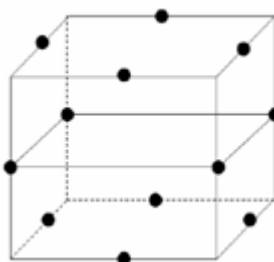


Figura 28 - Arranjo Box-Behnken para 3 fatores.

As maiores aplicações da MSR encontram-se no mundo industrial, particularmente em situações onde várias variáveis de entrada (x_i) influenciam algumas medidas de desempenho ou característica de qualidade do produto e processo (y). Por isso, a maioria da aplicação prática envolverá mais que uma resposta (60).

Função Desirability

Em 1980, Derringer e Suich encontraram uma solução para otimizar múltiplas respostas desenvolvendo a função de “*desirability*”, que é baseada na ideia de que a qualidade de um produto ou processo que tem muitas características é completamente inaceitável se um deles está fora de um limite “desejável” (61). O objetivo desta função é encontrar a melhor condição que garanta o cumprimento dos critérios de todas as respostas envolvidas e, ao mesmo tempo, encontrar o melhor valor de resposta conjunta desejada.

Para determinar se o ajuste de regressão múltipla é significativo para o modelo de segunda ordem, um teste de análise de variância (ANOVA) deve ser aplicado para mostrar que a hipótese H1 é válida ($H_0: \beta_i = \beta_{ij} = \dots = \beta_k = 0$ e $H_1: \beta_k \neq 0$ para pelo menos um k). O modelo é considerado satisfatório quando a regressão é significativa e uma falta de ajuste (*lack of fit*) não significativa é obtida no nível de confiança selecionado (62).

Portanto, o uso da função *desirability* utiliza algoritmos para combinar diversos fatores e obter a melhor combinação possível das respostas, considerando a importância relativa de cada resposta para o sistema estudado. Esta função foi proposta inicialmente por Harrington (63) e modificada e disseminada por Derringer e Suich (61).

Por meio deste algoritmo, cada uma das respostas resulta numa função *desirability* individual denominada d_i onde este varia de 0 a 1. A técnica de mínimos quadrados ordinários é utilizada para se obter o modelo estatístico.

O índice *desirability* global (D) é obtido através da média geométrica dos valores individuais conforme a equação (17):

$$D = \left[\prod_{i=1}^n d_i^{w_i} (\hat{Y}_i) \right]^{\frac{1}{W}} \quad (17)$$

Onde:

w_i é o peso individual da resposta $\hat{Y}_i$.

W é a média geométrica.

O peso define a função *desirability* para cada resposta. Para cada resposta é possível selecionar um peso de 0,1 a 10 para diminuir ou aumentar a ênfase em cada alvo.

Esse é um dos métodos mais utilizados no ramo industrial para otimização dos processos de resposta múltipla. Por exemplo, deseja-se otimizar uma pasta de cimento, maximizando sua resistência a compressão, sua densidade e sua viscosidade, variando-se a quantidade de água/cimento e a concentração de um dispersante. Porém, sabemos que a principal propriedade é a resistência a compressão, logo se atribui um peso maior a ele.

A ideia central do algoritmo se baseia na qualidade de um produto ou processo possui múltiplas características cada um com limites desejados. O método avalia essas condições de funcionamento e calcula os valores mais desejáveis para as respostas requeridas.

As etapas a serem seguidas para conduzir a função *desirability* estão descritas a seguir:

- Realizar os experimentos ajustando os modelos de resposta para todas as $\hat{Y}_i$.respostas;

- Definir quais limites desejados para cada resposta;
- Fazer ajustes para maximizar, minimizar ou atingir o alvo da *desirability* global D em função dos fatores controláveis.

A função *desirability* é uma transformação de cada resposta a uma escala de 0 a 1 e pode ter várias formas. Uma resposta 0 indica que ela é totalmente indesejável enquanto uma resposta 1 mostra que é mais desejável.

A Figura 29 mostra a função *desirability* em relação aos pesos definidos para cada resposta e a meta a ser obtida do conjunto.

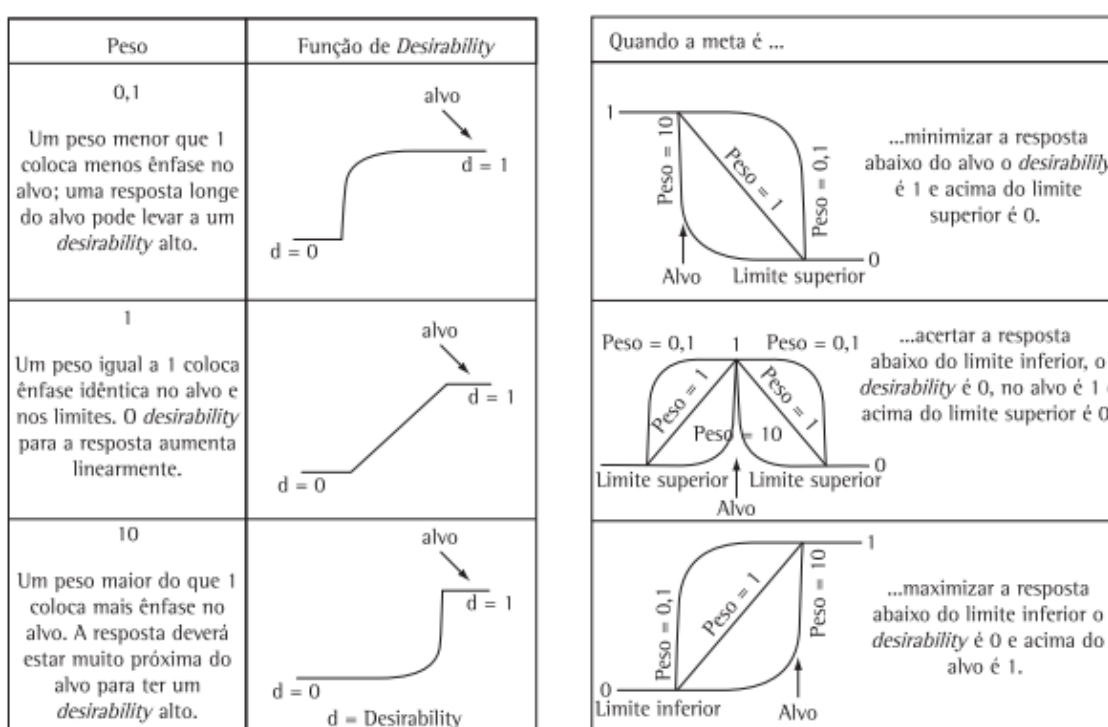


Figura 29 - Função *desirability* (64).

Como pode ser revisado anteriormente, com o uso do DOE, engenheiros podem determinar quais variáveis tem a maior influência sobre o desempenho de um processo e com isso melhorar seu rendimento, reduzir sua variabilidade, reduzir seu tempo de criação e desenvolvimento além de reduzir custos de operação. Por isso, a ideia inicial do trabalho foi fazer uma delineamento experimental para otimizar a síntese AFS na cimentação de poços de petróleo utilizando MSR com design Box-Behnken.

Capítulo 3

3. Materiais e Métodos

Como base no roteiro descrito anteriormente foi delineado o seguinte experimento:

1. Conhecimento e exposição do problema: estudo sobre AFS.
2. Escolha de fatores e níveis: os fatores escolhidos foram número de mols de formaldeído (F), número de mols de sulfito (S) e tempo. Com níveis variando de 1 a 3 mols, 0,5 a 1,5 mols e 1 a 3 horas, respectivamente.
3. Seleção de respostas: as respostas escolhidas para análise foram Funil de Marsh (MFV), Fluido livre (FF), Média D, Média H, tensão de escoamento em modo rotacional ($\tau_{rot.}$), tensão de escoamento pela regressão linear da curva de fluxo (τ_{bing}), tempo para recuperar 100% da viscosidade (tixotropia), Viscosidade plástica de Bingham ($\eta_{Bing.}$)
4. Escolha do projeto de experimentos: Metodologia de superfície de resposta - Box-Benken.

Em 1962, foram desenvolvidos na Alemanha e no Japão os superplastificantes para concreto poli (melamina sulfonado) (PMS), poli (naftaleno-sulfonado) (PNS), respectivamente. Com o uso desses superplastificantes baseados em policondensação foi possível produzir concreto de longa duração, baixa relação água/cimento e boa trabalhabilidade. Porém, estudos demonstraram que os mesmos são eficazes apenas para condições padrão, não funcionando bem, por exemplo, em baixas relações água/cimento (65). Devido a estas deficiências em 1981, foi desenvolvida a resina AFS, e posteriormente em 1989 a sua aplicação em meios com alto conteúdo de sal (66; 44). Em comparação com PNS e PMS, a resina AFS possui vantagens de ter matérias-primas baratas, um simples processo de síntese e boa eficácia em baixa realações água-cimento.

Com base nesse cenário, a realização do experimento bem como sua análise e conclusões serão apresentadas a seguir. O trabalho experimental foi dividido em duas partes:

- Síntese da resina AFS;
- Realização dos ensaios com a pasta de cimento;

Síntese da Resina AFS

Para a síntese da resina AFS foram utilizados os reagentes da Tabela 3:

Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese da AFS.

REAGENTE	PUREZA	MARCA
Acetona	99.5%	Isofar
Formaldeído	37%	Proquimios
Sulfito de sódio	98%	Sigma Aldrich

Para realizar o planejamento experimental, foi utilizado o programa Minitab com metodologia de superfície de resposta no qual as escolhas das amostras foram baseadas. Como foi descrito anteriormente, foi utilizado o Box-Behnken, variando-se as proporções molares dos reagentes e o tempo de reação. Os parâmetros utilizados no programa estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Design experimental da síntese da resina AFS.

Box-Behnken	
Fatores	3
Corridas	15
Blocos	1
Ponto centrais	3
Replicas	1

A razão molar de acetona/formaldeído variou de 1:1 a 1:3, a proporção de acetona/sulfito variou de 1:0,5 a 1:1,5 enquanto o tempo de reação de 1 a 3 horas. O tipo de ordem escolhida para a realização dos experimentos foi aleatória com intuito de minimizar os erros de tendência e experimentais.

Baseando-se nos trabalhos desenvolvidos por Plank (67) (66) (44) (68), onde a proporção utilizada de AFS é de 1:3:0,5 respectivamente com tempo de reação de uma hora, foram feitas duas amostras a mais antes de realizar a simulação com intuito de testar o experimento (Amostra 4 e 17). Todavia essas amostras não alteram o resultado do Box-Behnken e só contribuem com uma análise final de maior precisão. Como resultado, as seguintes formulações foram feitas:

Tabela 5 - Formulações das amostras segundo o planejamento experimental.

Amostra	Ordem no MiniTab	Formulação (mols)			Tempo de reação (horas)
		A	F	S	
1	9	1	1	1,5	2
2	5	1	3	1	3
3	11	1	3	1,5	2
4	-	1	3	1,5	4
5	1	1	3	0,5	2
6	2	1	2	1,5	1
7	3	1	2	1	2
8	4	1	1	1	3
9	6	1	2	1	2
10	7	1	2	1,5	3
11	8	1	1	0,5	2
12	10	1	2	0,5	3
13	12	1	1	1	1
14	13	1	2	1	2
15	14	1	3	1	1
16	15	1	2	0,5	1
17	-	1	3	0,5	1

As resinas AFS foram sintetizadas baseando-se nos procedimentos descritos por Aisemberg e Plank em 1989 (44). Para o início da síntese foi montado um esquema de vidrarias como ilustrado pela Figura 30

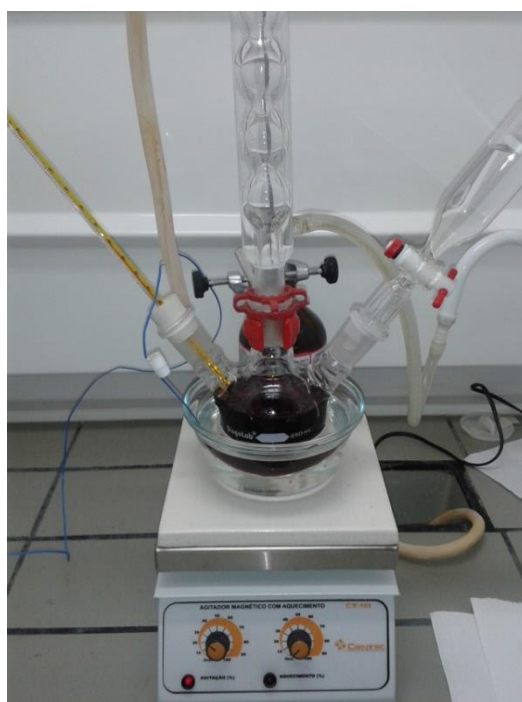


Figura 30 - Montagem para reação de condensação da resina AFS.

Inicialmente dissolveu-se o sulfito de sódio em água destilada a uma temperatura de 40°C na proporção de 1g de sulfito de sódio para 2,95g de água destilada. Após ser totalmente dissolvida, a solução foi colocada no balão volumétrico com agitação magnética constante e a acetona foi adicionada.

Como a reação de policondensação é altamente exotérmica, é muito importante manter o controle da temperatura durante a reação entre 60° a 85°C para que seja possível obter uma boa ação dispersante. Temperaturas elevadas nas reações de condensação diminuem rapidamente sua propriedade de dispersão, sendo esses parâmetros inversamente proporcionais (44). Por isso, a solução aquosa de formaldeído foi gotejada lentamente e a temperatura foi elevada, sendo mantida até 70°C.

Após o formaldeído ser totalmente gotejado a temperatura foi elevada até que a solução entrasse em ebulição e foi mantida até os tempos indicados na Tabela 5. Finalmente, as amostras foram armazenadas em recipientes de vidro e identificadas adequadamente.

Para caracterizar as resinas foi feita espectroscopia do infravermelho utilizando o FTIR, Perkin Elmer - Spectrum 100. Nos ensaios, as amostras foram secas em uma estufa a 60°C por 20 horas e posteriormente as amostras foram colocadas no aparelho. Os parâmetros de teste escolhidos foram o modo transmitância e varredura entre 4000 a 400 cm^{-1} .

Realização dos Ensaios Com a Pasta de Cimento

Para a realização dos ensaios com a pasta de cimento foi utilizado cimento CPP da classe G (fabricação Holcim), gentilmente doado pelo laboratório de cimentação do CENPES (Petrobras) e água destilada.

O relatório de ensaios do fabricante, segundo a norma NBR 9831, está especificado a seguir na Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6 - Resistência à compressão do cimento CPP classe G.

Resistência a Compressão		
Temperatura	Limites NBR 9831 (psi)	Resultado (psi)
37,8°C	≥300	1280
60°C	≥1500	2523

Tabela 7 - Especificação química do cimento CPP classe G.

Ensaio e Análises	Limites NBR 9831	Resultados (%)
Perda ao fogo	≤ 3,0	1,4
SiO ₂		21,02
Al ₂ SO ₃		3,89
Fe ₂ O ₃		4,84
CaO		62,89
MgO	≤ 6,00	2,2
SO ₃	≤ 3,0	2,46
Na ₂ O		0,35
K ₂ O		0,49
Eq. Na ₂ O	≤ 0,75	0,67
CaO Livre	≤ 2,00	1,19
Resíduo Insolúvel	≤ 0,75	0,15
Módulo de Sílica		2,41
Módulo de Alumina		0,8
Fator de Saturação de Cal		94,44
C3S	48-65	51,29
C2S		21,86
C3A	≤ 3,00	2,13
C4AF		14,71
2C3A+C4AF	≤ 24,00	18,97
M.E		3,17 g/cm ³
BLAINE (área específica)		3096 cm ² /g
RET. # 325		10,60%

Tabela 8 - Características reológicas do cimento CPP classe G.

Lotes (t)		Bombeabilidade (Uc)					TE (min)	AL (%)
		Inicial	25%	50%	75%	Cons.Max 15-30 min.		
NBR9831						≤ 30	90-120	≤ 5,9
1	0-270	10	12	25	49	16	100	4,32
2	270-590	14	22	27	47	23	103	3,90
3	590-910	15	19	28	49	20	104	4,24
4	910-1240	11	14	22	51	17	968	3,67
5	1240-1560	11	13	21	54	16	102	4,02
6	1560-1880	11	16	23	53	16	110	4,48
7	1880-2200	10	15	18	48	15	114	5,27
8	2200-2520	11	13	28	51	16	103	4,97
9	2520-2840	12	17	21	47	18	104	4,37
10	2840-3160	12	21	34	58	23	96	1,91
11	3160-3400	12	19	31	58	21	98	2,11
Média Final		15	17	23	48	17	104	4,49

Tabela 9 - Propriedades Reológicas do cimento CPP classe G.

Lotes	Temp. (°F)	Gi	Gf	Cons. 1min.	Cons. 5min.	Leituras Viscosimétricas lbf/100ft ²			VP	LE
		lbf/100ft ²	lbf/100ft ²	lbf/100ft ²	lbf/100ft ²	300 rpm	200 rpm	100 rpm	cP	lbf/100ft ²
	80	≤ 25	≤ 35	≤ 20	≤ 20				≤ 35	30-70
	125	≤ 25	≤ 35	≤ 20	≤ 20				≤ 35	30-80
1	80	14	17	11	9	82	67	52	45	40
	125	14	31	9	11	77	64	50	40	40
2	80	15	17	11	9	90	74	58	48	45
	125	15	29	10	12	81	65	50	46	37
3	80	15	17	11	9	87	72	57	45	45
	125	14	26	9	11	78	63	48	45	35
4	80	14	17	11	9	81	66	51	45	38
	125	13	24	7	10	75	61	47	42	35
5	80	16	17	11	9	85	70	55	45	43
	125	16	29	9	12	78	63	49	43	37
6	80	13	16	8	7	78	63	46	48	32
	125	12	20	5	6	72	60	45	40	34
7	80	14	17	6	5	76	62	46	45	33
	125	13	20	5	5	70	57	44	39	33
8	80	13	16	7	6	77	63	46	46	33
	125	12	21	4	5	69	57	45	36	35
9	80	16	17	10	8	80	65	50	45	37
	125	16	28	10	12	72	58	44	42	32
10	80	15	17	12	10	89	73	57	48	44
	125	14	31	11	14	79	64	49	45	36
11	80	16	19	12	10	86	71	56	45	44
	125	15	33	12	13	78	66	55	34	46
	Med. 80	15	16	8	7	84	69	53	46	40
	Med. 125	14	26	8	10	77	65	52	37	42

As pastas de cimento classe G foram preparadas em um Liquidificador Profissional Cadence Thunder Blender 16 Velocidades na razão água cimento de 0,44 baseando-se nas especificações da API 10B (*American Petroleum Institute*) que estão ilustradas na Tabela 10. Foram feitos ensaios nas pastas sem nenhum aditivo com intuito de comparar o efeito da resina nas amostras e para as pastas com AFS foi adicionado 1% em massa do aditivo.

Tabela 10 - Conteúdo de água para as diferentes classes de cimento API (69).

Classes de cimento	A	B	C	D	G	H
Razão Água/cimento	0,46	0,46	0,56	0,38	0,44	0,38

Como o laboratório não possui infra-estrutura completa, o procedimento de mistura não foi totalmente seguido conforme descrito na norma API, o trabalho foi apenas baseado na mesma. Primeiramente, misturou-se a água destilada e o aditivo nas devidas proporções no copo do liquidificador. Pesou-se o cimento, e o mesmo foi adicionado ao recipiente de mistura em menos de 15 segundos. O equipamento foi ligado por 1 minuto com velocidade de 10 mil RPM.

Para começar os ensaios esperou-se 5 minutos para estabilização das amostras. Em todos os ensaios as temperaturas variaram de 17,7°C a 22°C enquanto a umidade foi mantida por volta de 50% a 63%.

3.2.1 Viscosidade Pelo Funil de Marsh (MFV)

A viscosidade pelo funil de Marsh não é um verdadeiro valor de viscosidade e sim o tempo necessário (em segundos) para que 946 ml (1 quart = 0,25 gal) de um fluido ou pasta de cimento escoar através de um funil (funil Marsh) com dimensões específicas. O valor de MFV é apenas aparente e quanto maior a viscosidade de um fluido, mais devagar ele irá escoar e consequentemente maior será seu valor. Por ser um método fácil com aparelhagem simples e barata, pode ser utilizado tanto no laboratório quanto no próprio campo (construções civis, plataformas offshore e onshore de petróleo entre outros).

Para o ensaio foi utilizado um funil de Marsh segundo a norma ASTM D6910 e suas dimensões estão descritas na Figura 31.

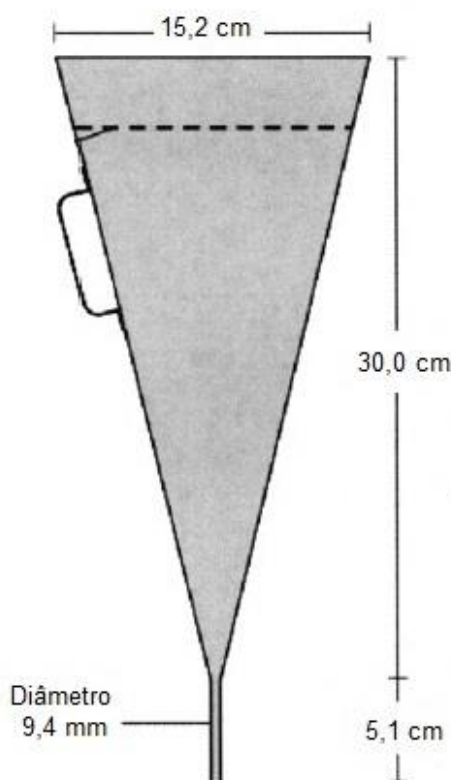


Figura 31 - Funil de Marsh.

Por questões de preparação das amostras no liquidificador, a quantidade de pasta de cimento utilizada foi menor do que a apresentada na norma, porém, para efeitos de comparação essa modificação não altera o experimento já que é padronizada. Após o preparo das pastas de cimento, as mesmas ficaram em repouso por 5 minutos para estabilização. No ensaio foi utilizada uma proveta de 1 litro e um volume de amostra inicial de 550 mL de acordo com o seguinte procedimento:

- Umedeceu-se o funil com água, que foi colocado em um suporte;
- Tampou-se com o dedo o orifício inferior e preencheu-se o funil com a quantidade de 550mL.
- Removeu-se o dedo e ao mesmo tempo acionou-se o cronômetro, registrando o tempo de queda para um volume padronizado de 500 mL.

A Figura 32 mostra o equipamento utilizado para a realização dos ensaios.

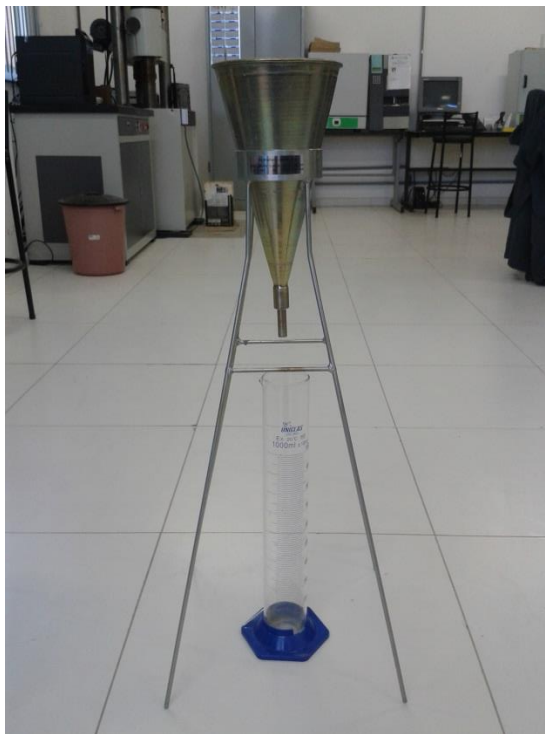


Figura 32 - Ensaio MFV .

Embora a norma cite que reproduzir o experimento várias vezes e calcular a média diminui o erro e provê resultados mais reprodutíveis, tanto a ASTM D6910, quanto a norma ABNT NBR 7681 não exigem réplicas. Por uma questão de grande quantidade de amostras e testes, não foram feitas repetições em todos os ensaios.

3.2.3 Mini Abatimento e Mini Espalhamento

O ensaio de abatimento e espalhamento é feito para testar a consistência de uma pasta de cimento ou concreto no qual uma amostra fresca é colocada em um molde cônico com abertura superior e inferior. Depois de retirado o molde, a amostra se espalha e assim podemos comparar a consistência de várias composições. No geral, um aumento do espalhamento é diretamente proporcional a relação água/cimento e inversamente proporcional a viscosidade. Assim, quanto maior a quantidade de água e dispersante, por exemplo, menos viscoso ele será, e mais ele espalhará.

O ensaio foi baseado na norma ASTM C143 e NBR-67, com modificações, pois foi realizado mini abatimento e mini espalhamento, segundo o molde representado pela Figura 33. Esse método tem sido usado para avaliação da perda da trabalhabilidade pelo tempo, aditivos e relação água/cimento e foi desenvolvido por Kantro (70), sendo um modo simples de testar as diferentes pastas de cimento. Apesar do molde utilizado não constar nas normas, é possível fazer uma análise comparativa entre as diferentes amostras.

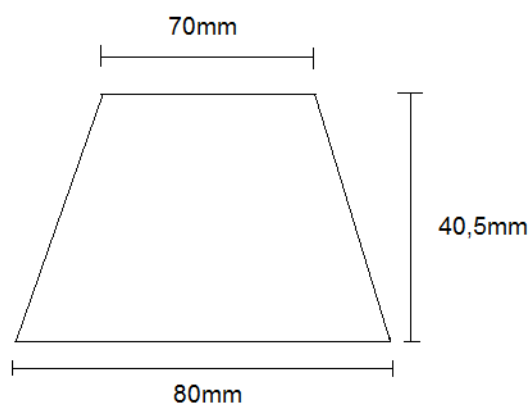


Figura 33 - Recipiente usado para o abatimento e o espalhamento.

Para a realização do ensaio, despejou-se a amostra no molde e limpou-se apropriadamente a superfície com intuito de não deixar material sobressalente. O molde foi retirado rapidamente e foram feitas 3 medidas de diagonal (D) e 3 medidas de altura (H), como ilustra a Figura 34.

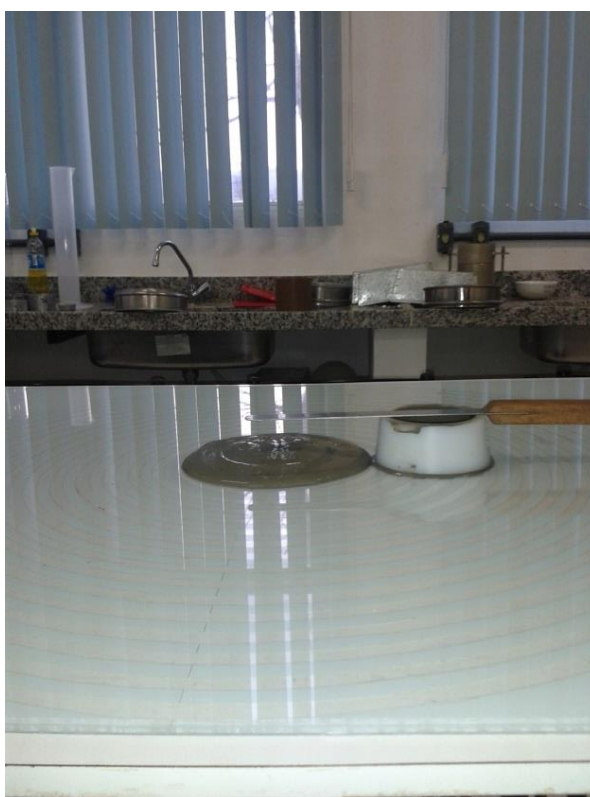


Figura 34 - Ensaio de abatimento e espalhamento.

3.2.4 Free fluid (Fluido Livre)

Free fluid (FF) ou fluido livre é a quantidade de fase aquosa que se separa facilmente de uma pasta sob a ação da gravidade ao longo do tempo. Para testar o fluido livre, a pasta de cimento é preparada e condicionada à temperatura de ensaio. A suspensão é então colocada em um cilindro graduado. Numericamente, o fluido livre é a quantidade de líquido, em porcentagem do volume inicial total de pasta, que segrega depois de duas horas. Para realização do teste utilizou-se a norma API 10B (69), embora as normas API 10A e NBR 9831 utilizem um método diferente para tal (elenmeyer).

Após o preparo da pasta, a mesma foi colocada em uma proveta graduada de 250 mL com graduação de 0,2 mL e armazenada em uma superfície reta e livre de movimentos, de acordo com a norma. Após duas horas foi verificada a quantidade de fluido livre e calculou-se a porcentagem de acordo com a Equação (18)

$$\% \text{ Fluido Livre (FF)} = \frac{(\text{mL de Fluido livre}). (100)}{\text{mL de pasta de cimento}} \quad (18)$$

3.2.5 Tempo de pega através da agulha de Vicat

Tempo de pega (TP), na prática, é o tempo definido como o tempo em que a pasta de cimento ou argamassa adquire consistência e se torna imprópria ao manuseio em consequência do processo de hidratação da mesma. Por definição da norma NBR-65 (71), o tempo de início de pega (pelo método da agulha de Vicat) é o intervalo decorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat penetra uma distância de 4 ± 1 mm da base do molde com a pasta de cimento. Já o fim de pega é o tempo na qual a agulha penetra apenas 0,5 mm na pasta. O teste de tempo de pega pela agulha de Vicat consiste em penetrações periódicas de uma agulha de Vicat realizadas sobre a pasta de cimento com intuito de verificar o tempo para o cimento endurecer.

Para estimar o tempo de pega do cimento especial para petróleo classe G, utilizou-se o método da agulha de Vicat, baseado na norma ASTM C191, não API. Foi utilizado o equipamento Vicatronic Matest E044N que faz 41 marcações segundo espaçamentos requeridos pela mesma.

A cada medição a agulha e o software foram calibrados, a amostra colocada no molde e a programação iniciada, sendo o primeiro ponto a ser medido fixado em 3 horas após o preparo da pasta. O intervalo de cada penetração foi definido em 30 minutos, visto que a norma determina que a frequência não seja menor que 10 minutos e portanto esses tempos foram fixados para cobrir o tempo total de teste. O tipo de queda escolhido foi o de

queda livre. A Figura 35 ilustra o ensaio realizado. As temperaturas variaram de 17,7°C a 22°C enquanto a humidade variou de 50% a 63%.



Figura 35 - Ensaio de tempo de pega.

Para calcular o tempo de pega utilizou-se a Equação (19) de acordo com a norma:

$$\text{Tempo de pega (TP)} = \left(\left(\frac{(H - E)}{(C - D)} \right) \times (C - 25) \right) + E \quad (19)$$

Onde

E = tempo em minutos da última penetração maior que 25 mm;

H = tempo em minutos da primeira penetração menor que 25 mm;

C = penetração no tempo E;

D = penetração no tempo H.

3.2.6 Reologia

Para os ensaios reológicos deste trabalho foi utilizado o reômetro Anton Paar – Physica MCR 301 como o ilustrado na Figura 36. A capacidade de torque desse modelo vai de $0,02 \mu\text{N.m}$ (mínimo) a 200 mN.m (máximo), com resolução de 1 nN.m . A resolução de deflexão angular (óptica) é de $0,012 \mu\text{rad}$.



Figura 36 - Reômetro Anton Paar (72).

Nos ensaios, foi utilizada a geometria representada na Figura 37. Os modos de operação utilizados foram: regime permanente, quando o fluxo está em regime estacionário e nenhuma propriedade é dependente do tempo e regime oscilatório onde a tensão de cisalhamento (ou deformação) aplicada varia com a frequência de oscilação.



Figura 37 - Geometria utilizada no presente trabalho (72).

Foram feitos quatro ensaios com cada uma das amostras. O 1º ensaio, chamado de varredura de amplitude, foi realizado variando-se a deformação de 0,001% a 100% com uma frequência angular fixa de 10 rad/s. O 2º ensaio, chamado de varredura de frequência (de 500 a 0,05 s⁻¹), foi feito com uma deformação fixa de 0,01% com intuito de garantir a região viscoelástica linear. O terceiro ensaio, foi o de tixotropia no qual avaliou-se a viscosidade em função do tempo com três intervalos distintos: iniciou-se o ensaio com taxa de cisalhamento de 0,1 s⁻¹ por 55 segundos, depois aumentou-se a taxa de cisalhamento para 100 s⁻¹ por 50 segundos e novamente voltou-se para taxa 0,1 s⁻¹ por 250 segundos. Por fim foi realizado o quarto ensaio, a curva de fluxo, no qual variou-se crescentemente a taxa de cisalhamento e logo em seguida variou-se decrescentemente a mesma com o objetivo de avaliar e medir a histerese do processo.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussão

4.1 Estrutura Resina AFS:

A resina AFS foi inicialmente desenvolvida em 1983 na Alemanha por Alois Aignesberger e Johann Plank como um dos vários dispersantes para concreto formados pela condensação de cetona-aldeído (66). Posteriormente, em 1989, os mesmos autores descreveram seu uso em misturas de concreto com alto conteúdo de sal, já que em aplicações como climas muito frios (utilização aceleradores) e uso de água do mar ao invés de água fresca o conteúdo de sal pode chegar a 5% em peso (44). Segundo Plank, a reação de condensação da AFS está descrita na Figura 38.

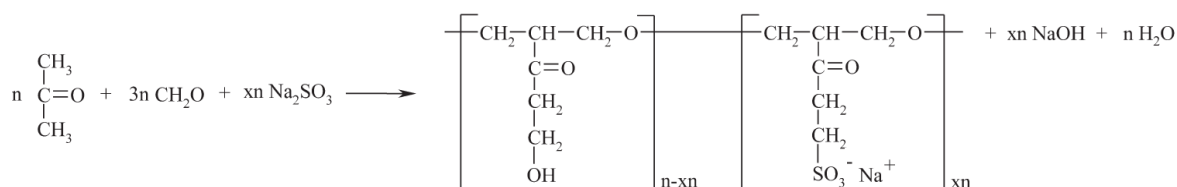


Figura 38 - Síntese da acetona-formaldeído-sulfito (AFS) policondensada (68).

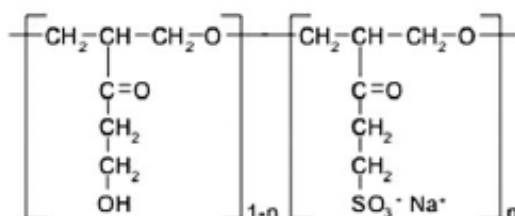


Figura 39 - Estrutura da resina AFS proposta por Plank e colaboradores.

Contudo, Lou et al. e Zhou et al. em seus estudos sobre AFS apresentam uma estrutura diferente para a resina (73; 74). A Figura 39 e Figura 40 representam as duas estruturas propostas na literatura.

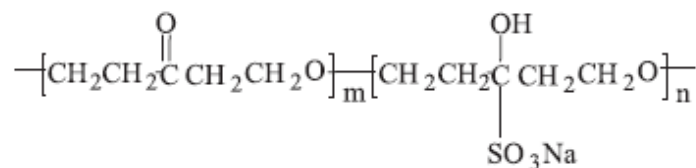


Figura 40 - Estrutura da resina AFS proposta por Lou et al. e Zhou et al.

Em 1987, Buszewski e Suprynowicz investigaram a composição dos produtos formados durante a síntese da resina acetona-formaldeído. Os autores mencionam que as condições de reação, a natureza e quantidade de catalisador, bem como a proporção molar dos substratos (A:F) podem formar diferentes produtos (75). Essa diversidade de componentes complica as investigações da composição e estrutura dos produtos individuais e influencia o mecanismo da sua formação, porém os autores propõem que o principal componente possui fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_7$ e é caracterizado pela seguinte estrutura:

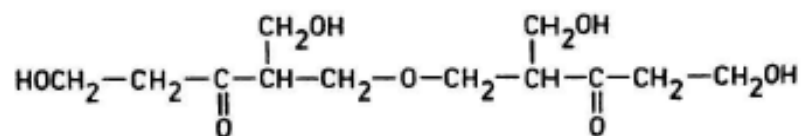


Figura 41 - Estrutura AF proposta por Buszewski e Suprynowicz (75).

Não é o objetivo desta dissertação abordar a estrutura da resina AFS, pois independentemente da estrutura proposta, é inegável seu efeito dispersante em ambas as aplicações, além dos espectros de infravermelho característico muito similares aos encontrados na literatura..

As Figuras 38 a 41 mostram os resultados encontrados para espectroscopia do infravermelho na literatura existente.

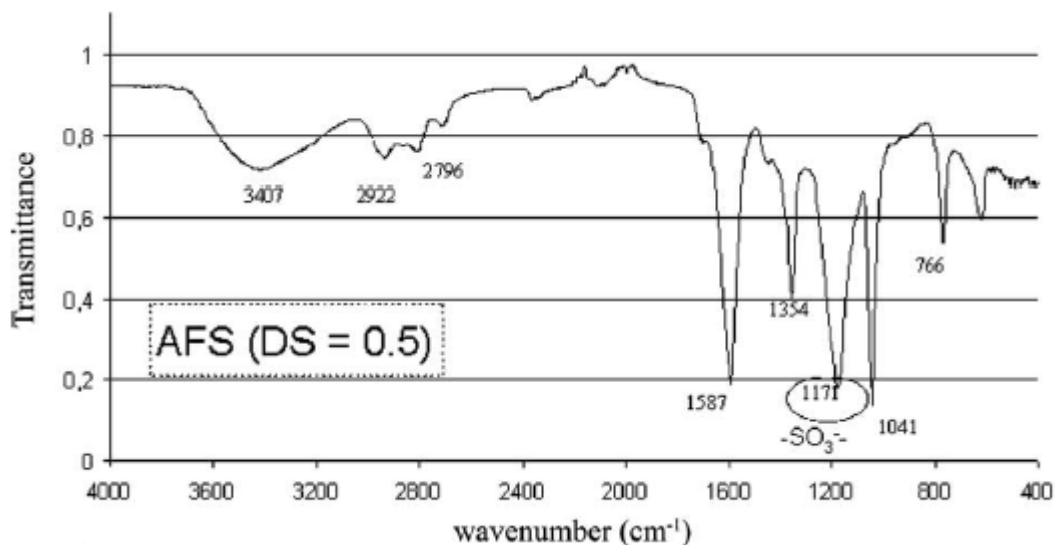


Figura 42 - Espectro infravermelho da Resina AFS publicado por Plank e Dugonjic-Bilic (76).

De acordo com Plank e Dugonjic-Bilic, os números de onda 2922 e 2796 cm^{-1} são relativos à ligação OH, enquanto 1587 cm^{-1} ao grupo carbonila (C=O), 1354 cm^{-1} à ligação OH, 1171 cm^{-1} ao grupo sulfônico SO_3^- e 1041 cm^{-1} à ligação C-O.

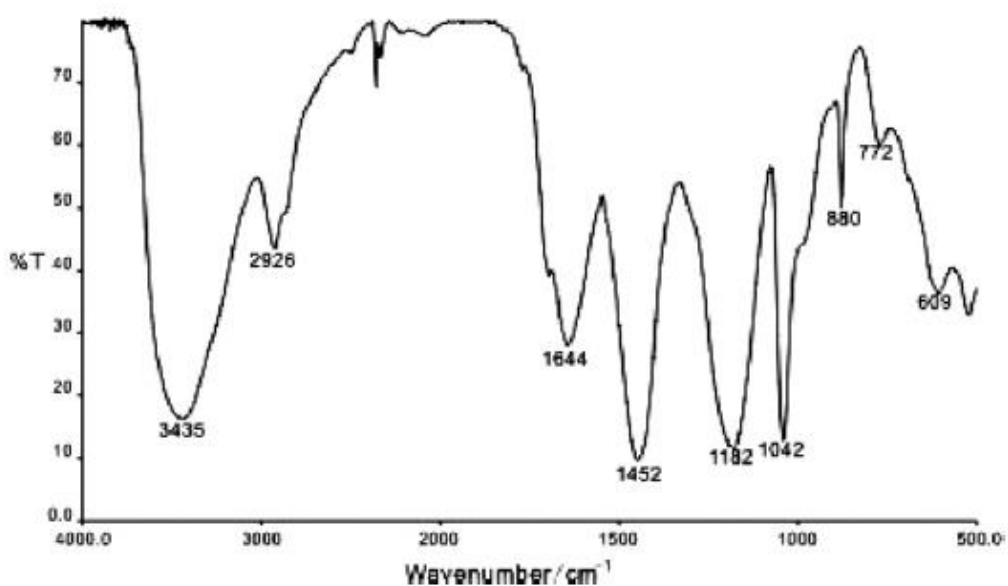


Figura 43 - Espectro infravermelho da Resina AFS publicado por Zhou et al. (74).

Segundo Zhou e colaboradores (74), o pico de absorção em 3435 cm^{-1} se refere ao alongamento do pico de vibração do grupo hidroxila. Os picos 1644 cm^{-1} e 1705 cm^{-1} são a absorção característica do grupo carbonila e aqueles em 1182 cm^{-1} e 1042 cm^{-1} da absorção do grupo sulfônico.

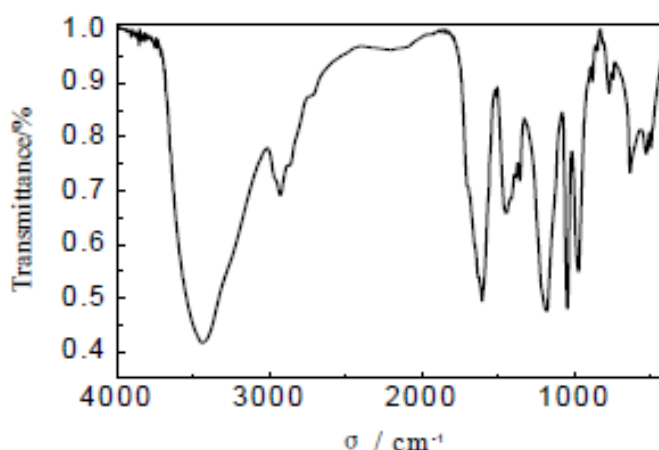


Figura 44 - Espectro infravermelho da Resina AFS publicado por Zhu et al. (77).

Conforme Zhu et al. (77) o número de onda 3440 cm^{-1} é relativo ao estiramento do grupo hidroxila, enquanto o 2926 cm^{-1} ao estiramento C-H, 1602 cm^{-1} a absorção do grupo carbonila e $1178/1044\text{ cm}^{-1}$ ao estiramento da ligação S-O.

Mahmoud e colaboradores estudaram a síntese da resina acetofenona–formaldeído-sulfito para aplicação em concreto e seu espectro está representado na Figura 45 (78). Eles afirmam que o caráter aromático resulta dos picos agudos acima de 3000 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , enquanto a ligação simples C-S possuem valor muito limitado no infravermelho ($715\text{-}620\text{ cm}^{-1}$). O grupo sulfonato é representado no espectro por picos de 1200 cm^{-1} e o grupo hidroxila por $3100\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$.

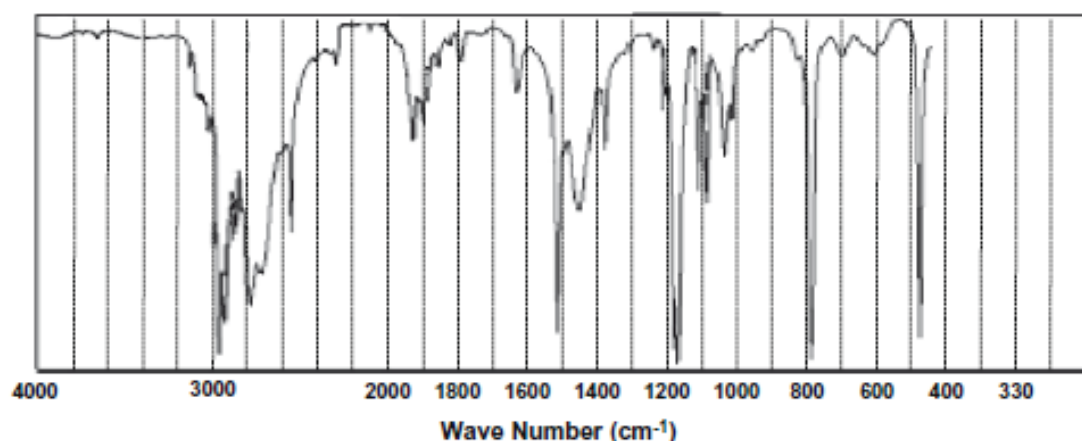


Figura 45 - Espectro infravermelho da resina acetofenona–formaldeído-sulfito publicado por Mahmoud et al. (78).

Os espectros das resinas AFS obtidos neste trabalho estão ilustrados na Figura 46 e seus respectivos picos relacionados às ligações atômicas na Tabela 11.

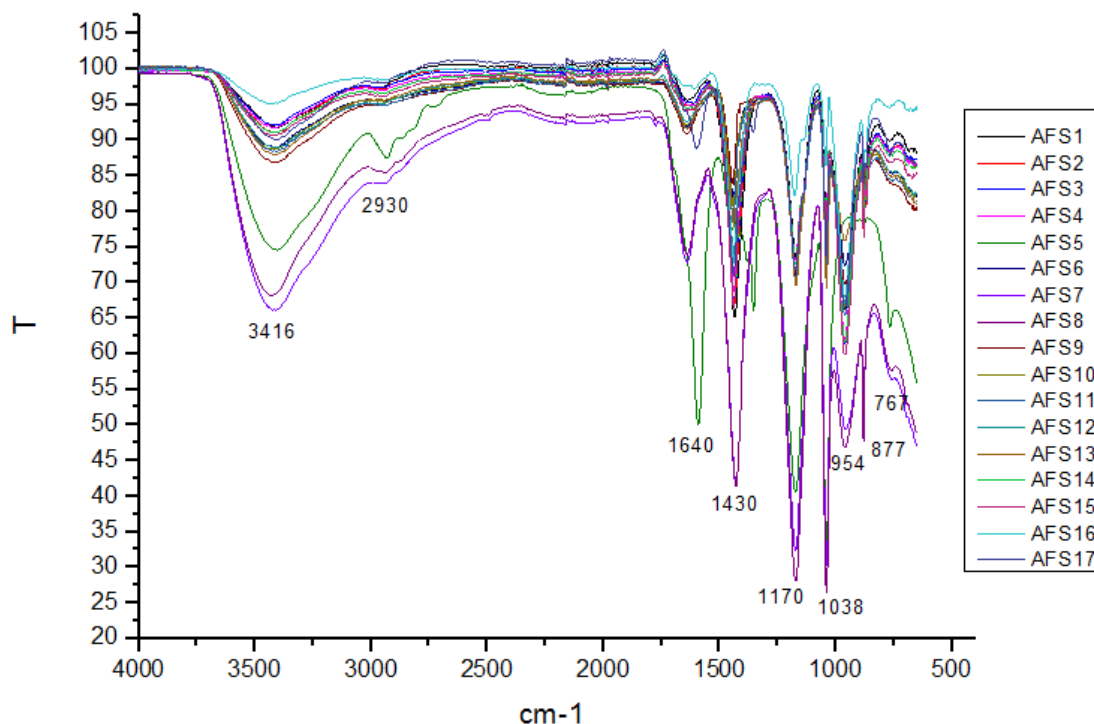


Figura 46 - Espectros das amostras AFS sintetizadas no presente trabalho.

De acordo com os estudos anteriores, pode-se atribuir os picos do infravermelho das amostras AFS à absorção dos grupos funcionais na Tabela 11. Podemos observar um pico de absorção em 3416 cm^{-1} referente à vibração do grupo hidroxila, ao pico 1640 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo carbonila, em 1170 cm^{-1} ao estiramento SO_3 e em 767 cm^{-1} deformação.

Tabela 11 - Grupos funcionais relativos aos picos do espectro de Infravermelho.

Número de onda (cm^{-1})	Ligação
3416	Estiramento OH do grupo HSO_4 (79; 80)
2930	Estiramento CH_2/CH (81; 82; 83)
1640	Estiramento grupo Carbonila $\text{C}=\text{O}$ (81; 82)
1430	Vibração tipo tesoura CH_2 (<i>scissor</i>) (81; 82)
1170	Estiramento SO_3 (79; 84)
1038	Absorção C-O (80; 85)
767	Deformação SO_3 (79; 84) ou deformação angular CH_2 (82; 86; 78)

Os espectros encontrados confirmam que a resina AFS foi formada, de acordo com a literatura. Em todas as amostras o enxofre foi incorporado à estrutura da resina caracterizada pelos picos em 3416 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} e 767 cm^{-1} .

4.2 Ensaios Com a Pasta de Cimento e a Resina AFS

Nos próximos tópicos os resultados serão apresentados da seguinte forma: primeiramente será abordada uma análise rápida de cada uma das propriedades mensuradas separadamente e em seguida os resultados da otimização utilizando a função *desirability* serão avaliados.

4.2.1 Viscosidade pelo Funil de Marsh (MFV)

As duas principais vantagens do método de viscosidade pelo funil de Marsh são a sua simplicidade e a rapidez de ensaio quando comparado com métodos mais sofisticados, como o viscosímetro e reômetro, por exemplo.

Inicialmente, Marsh e Calif (87) descreveram o uso do MFV para analisar o comportamento de fluidos de perfuração. Os resultados são apenas comparativos, e representam medidas de viscosidades cinemáticas que devem ser divididas pela gravidade específica para torná-las comparáveis com viscosidades absolutas.

Os autores utilizam a reologia do funil de Marsh para exemplificar diversas condições de lamas como adição de aditivos, reagentes químicos, quantidade de água, centrifugação e etc. Um exemplo dado é o uso combinado de aditivos que pode ser otimizado para uma determinada condição desejada a partir de estudos prévios, como pode ser observado na Figura 47.

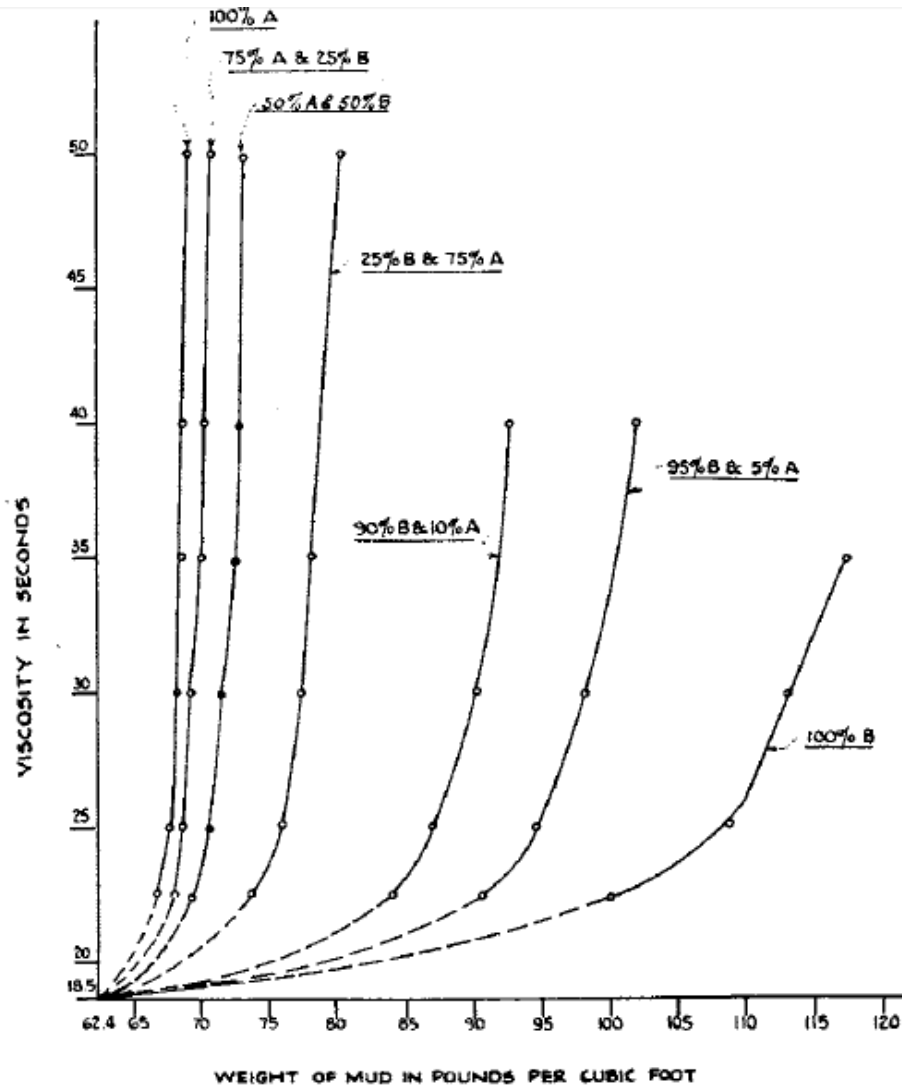


Figura 47 - Combinação de peso e viscosidade a partir da mistura de dois aditivos (87).

Mohammed et. al (88) estudaram as propriedades reológicas de argamassas com aditivos minerais por diferentes métodos: viscosímetro, MFV e mini abatimento. Para o MFV foram utilizados dois diâmetros de funil, 4,76 mm e 10 mm e os resultados obtidos foram convertidos para valores de viscosidade pela seguinte equação:

$$\mu_e = ((t - 5,5)/0,039)^{5/6} \quad (20)$$

Para o funil de orifício 10 mm, onde t é o tempo MFV em segundos para um volume de 0,95 L, ρ a densidade da argamassa em g/cm^3 μ_e a viscosidade efetiva em cp.

$$\mu_e = \exp \left[\left(\ln \left(\frac{t - 24,5}{0,58} \right) / 1,2 \right) + \ln(\rho) \right] \quad (21)$$

Para o funil de 4,76 mm, onde t é o tempo MFV em segundos para um volume de 0,95 L, ρ a densidade da argamassa em g/cm^3 e μ_e a viscosidade efetiva em cp

Segundo os autores, o método de maior precisão para medir a viscosidade é o viscosímetro enquanto as outras técnicas são mais dependentes do tempo e dos processos físico/químicos. A alta tixotropia e aceleração da hidratação do cimento tendem a resultar em alta viscosidade no teste de funil Marsh, especialmente para o funil de menor diâmetro. Os resultados encontrados por eles estão representados na Figura 48.

Viscosidades obtidas de acordo com os resultados de funil de Marsh e equações 13 e 14.					
Argamassa	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (funil maior diâmetro)	Comentário	Viscosidade (funil menor diâmetro)	Comentário
Arg.1	1573	143	Fluxo normal	268	Fluxo normal
Arg.2	1628	199	Fluxo normal	281	Fluxo normal
Arg.3	1342	-	Não fluíu	-	Não fluíu

Viscosidade e tensão de escoamento de acordo com modelo de Bingham			
Argamassa	Arg.1	Arg.2	Arg.3
Viscosidade (mPa.s)	151	189	464
Tensão de escoamento (Pa)	6,47	5,24	36,7

Figura 48 - Resultados encontrados por Mohammed et. al em argamassas com aditivos minerais (88).

Apesar de estudos como de Mohammed e outros (89; 90; 91) relacionarem esses valores com parâmetros reológicos numéricos, é preciso ter cautela visto que para condições de baixa viscosidade e alta tensão de escoamento esses valores não são tão representativos (92).

Agulló e colaboradores (93) investigaram a diferença da razão água/cimento e adição de sílica (com superplastificante incorporado - R e sem - E) em misturas contendo quatro diferentes superplastificantes através do MFV (dois naftaleno sulfonato, SD e SR, uma mistura de naftaleno e melamina sulfonato, SM e um copolímero vinílico, SS). Com os resultados obtidos, foi possível verificar o grau de saturação dos aditivos nas diferentes condições apresentadas. A Figura 49 ilustra os resultados de MFV para os quatro aditivos com uma razão água/cimento de 0,33 e 10% de sílica E, enquanto a Figura 50 mostra os outros resultados para amostras com aditivo SD nos dois tipos de adição de sílica.

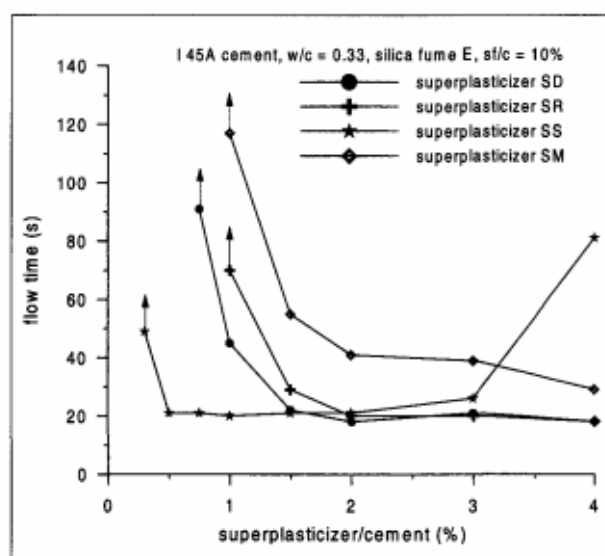


Figura 49 - Influência dos diferentes superplastificante nos valores de MFV (93).

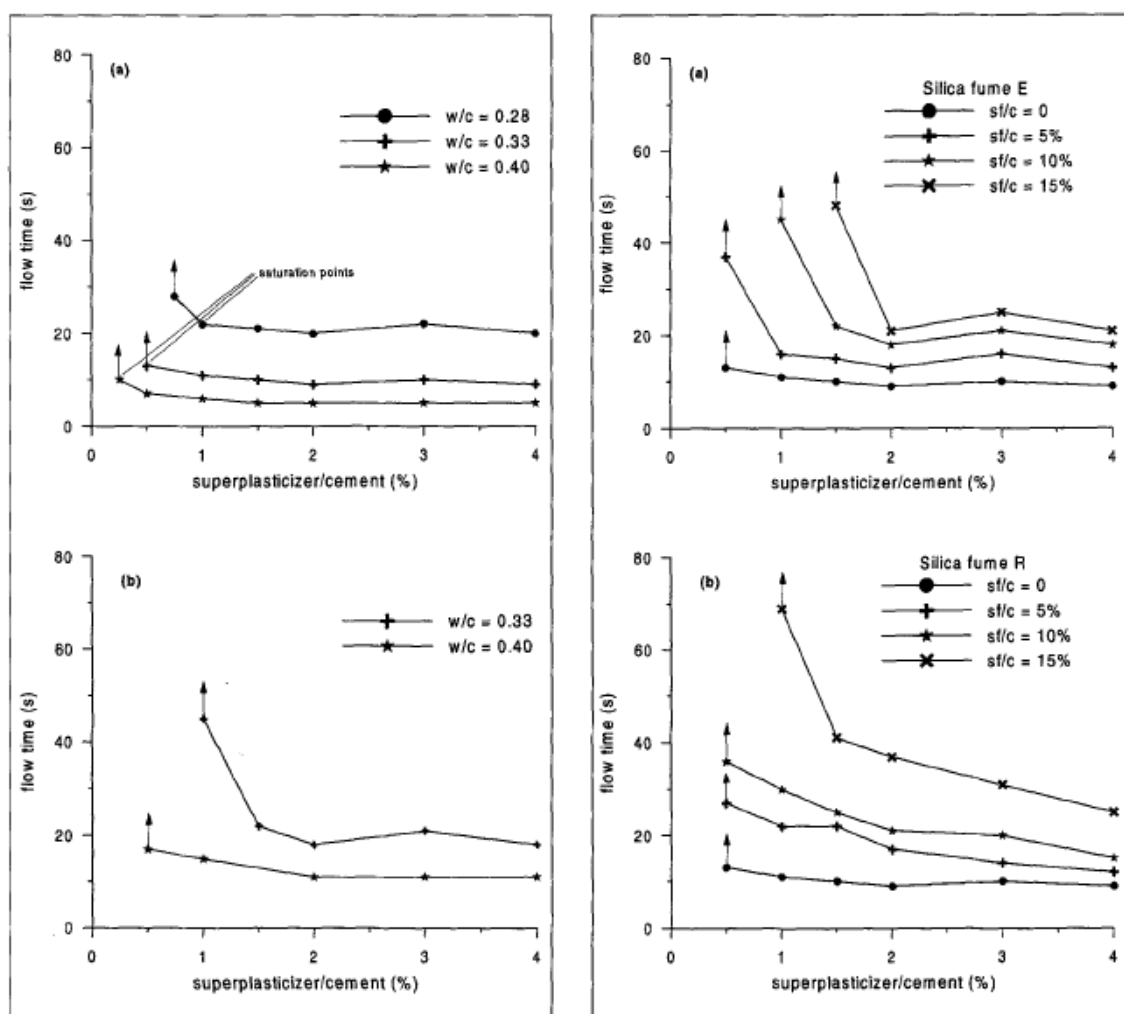


Figura 50 - À esquerda: influência relação água/cimento com sílica (a) e sem sílica (b). À direita: influência da quantidade de sílica (E e R) na porcentagem de superplastificante (93).

Em seu estudo de pasta de cimento com aditivos superplastificantes, Monte também usou o MFV para verificar o ponto de saturação de superplastificantes. O autor comparou o uso do MFV e do mini abatimento com medidas obtidas em um viscosímetro Brookfield com intuito de avaliar o teor de saturação dos aditivos, a relação entre as propriedades medidas através das metodologias e a dispersão dos resultados para diferentes viscosidades (94). Os resultados da comparação entre tempo de escoamento no Funil de Marsh e a viscosidade de amostras com os superplastificantes Melamina sulfonato 1200 kg/in² (MS1), Melamina sulfonato 1210 kg/in², Naftaleno sulfonato (NS) e Policarboxilato (PC) estão ilustrados na Figura 51. Os resultados para mini abatimento serão discutidos na seção seguinte.

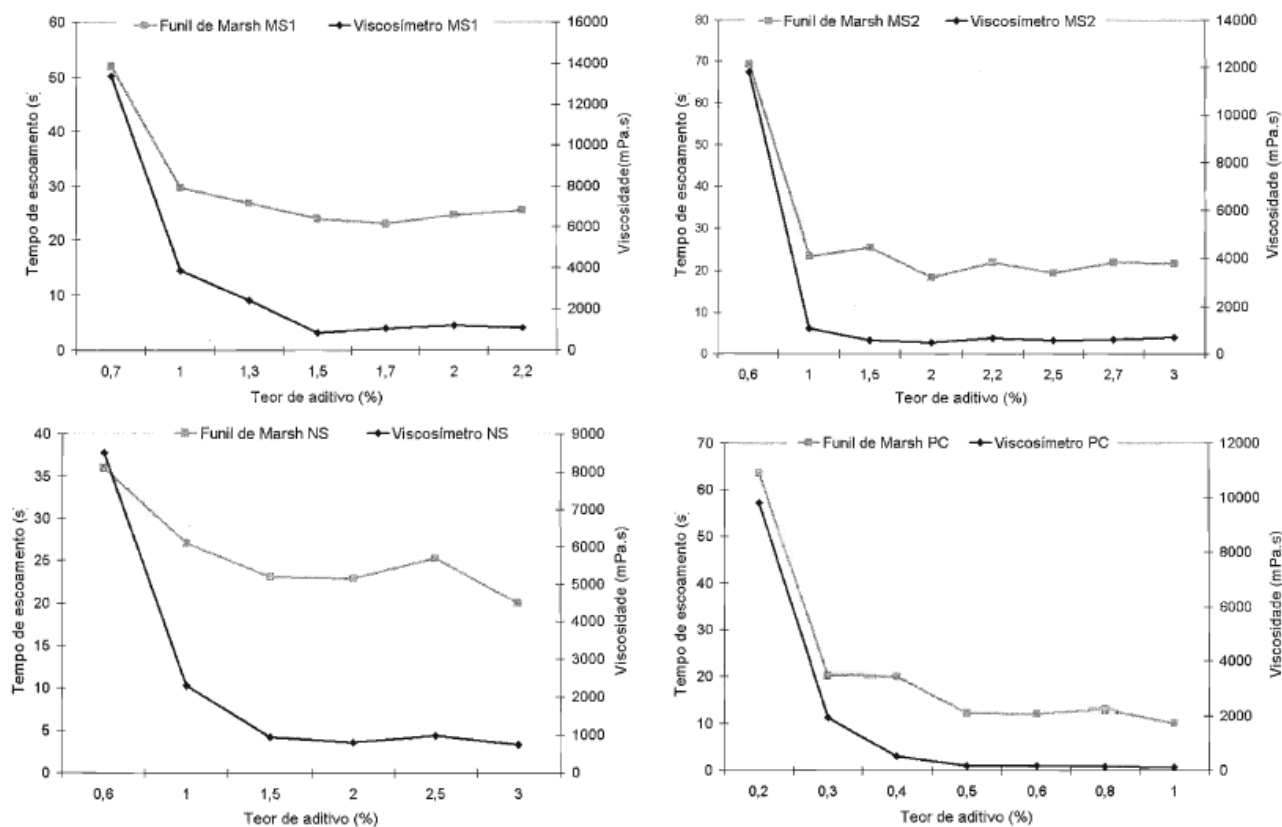


Figura 51 - Comparação entre as curvas obtidas com o funil de Marsh (s) e o viscosímetro para os aditivos MS1, MS2, NS e PC em mPa.s (94).

As tendências são as mesmas tanto no ensaio de viscosidade quanto no ensaio de MFV embora a sensibilidade para pastas mais fluidas seja maior, nesse caso. Com as curvas obtidas é possível avaliar o grau de saturação dos aditivos estudados por ambos os métodos e verificar que após uma determinada quantidade de aditivo, ele já não faz mais diferença podendo até causar segregação das partículas.

No presente trabalho, foi determinada uma razão água/cimento de 0,44 de acordo com as especificações API (Tabela 10), não se estendendo para outras proporções, embora para outras razões as curvas pudessem se comportar de acordo com a Figura 50.

Para o presente trabalho, os resultados do ensaio de funil de Marsh estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados do ensaio com funil de Marsh, em segundos.

Amostra	Formulação			Tempo de reação (h)	Funil de Marsh 500 ml (s)
	A	F	S		
1	1	1	1,5	2	11,93
2	1	3	1	3	8,09
3	1	3	1,5	2	8,5
4	1	3	1,5	4	9,59
5	1	3	0,5	2	5,95
6	1	2	1,5	1	6,52
7	1	2	1	2	8,2
8	1	1	1	3	6,02
9	1	2	1	2	6,66
10	1	2	1,5	3	6,98
11	1	1	0,5	2	7,00
12	1	2	0,5	3	6,22
13	1	1	1	1	8,54
14	1	2	1	2	5,19
15	1	3	1	1	7,38
16	1	2	0,5	1	341,47
17	1	3	0,5	1	28,18
18	Amostra sem aditivo				274,2
19	Amostra sem aditivo				271,7
20	Amostra sem aditivo				241,6
21	Amostra sem aditivo				305,2
	Média das amostras sem aditivo				272,95
	Desvio Padrão amostras sem aditivo				25,99

Quanto maior a viscosidade de um fluido, maior sua restrição ao fluxo, mais devagar ele irá escoar e consequentemente maior será seu valor MFV. Embora a norma determine um valor de 1500 mL de pasta e 946 mL de escoamento, qualquer outro volume pode ser representativo, como mostra Agulló na Figura 52 (93).

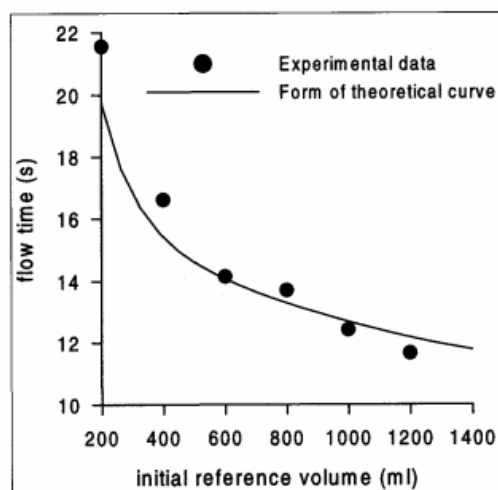


Figura 52 - Comparação de valores de MFV para diferentes volumes iniciais (93).

Através dos resultados obtidos é possível observar o efeito dispersante da resina AFS, que para a maioria dos casos, quando comparados com as amostras sem nenhum aditivo, nessa razão água cimento de 0,44 e concentração de 1%, houve uma redução de mais 95% nos valores de MFV (exceto para as amostras 16 e 17). Fica evidente a ação dispersiva do aditivo nessas condições, independente da formulação.

O valor estipulado de 1% pode ter ultrapassado o grau de saturação do aditivo e isso pode ter interferido nos valores encontrados de MFV de acordo com a literatura revisada anteriormente (93; 94). Não seria possível prever o comportamento de cada amostra antes dos ensaios e por isso foi escolhido um valor aparentemente baixo comparado aos valores utilizados nesses estudos. Nos próximos tópicos esse resultado será novamente abordado.

4.2.2 Mini Abatimento e Mini Espalhamento

Dentre as principais vantagens do método de mini abatimento e mini espalhamento são sua simplicidade e a rapidez de ensaio, a pequena quantidade de material necessária, e a possibilidade de observar problemas de segregação da mistura.

O teste de mini abatimento e mini espalhamento foi inicialmente desenvolvido por Kantro (70) para avaliar a influência de redutores de água na trabalhabilidade de pastas de cimento Portland visto que muitas das propriedades de fluxo do concreto dependem da pasta de cimento. Até então o teste era feito em dimensões maiores para avaliar as propriedades do concreto.

O conceito de trabalhabilidade pode ser atribuído para o conjunto de propriedades que caracterizam um concreto ideal para uma determinada aplicação. Dentre essas propriedades podemos destacar a fluidez, compactação, estabilidade, bombeamento e etc.

Como visto na seção anterior, Monte comparou o uso do MFV, mini espalhamento e viscosímetro Brookfield para avaliar o ponto de saturação dos aditivos superplastificantes Melamina sulfonato 1200 kg/m² (MS1), Melamina sulfonato 1210 kg/m², Naftaleno sulfonato (NS) e Policarboxilato (PC). Os resultados para o mini espalhamento estão representados na Figura 49.

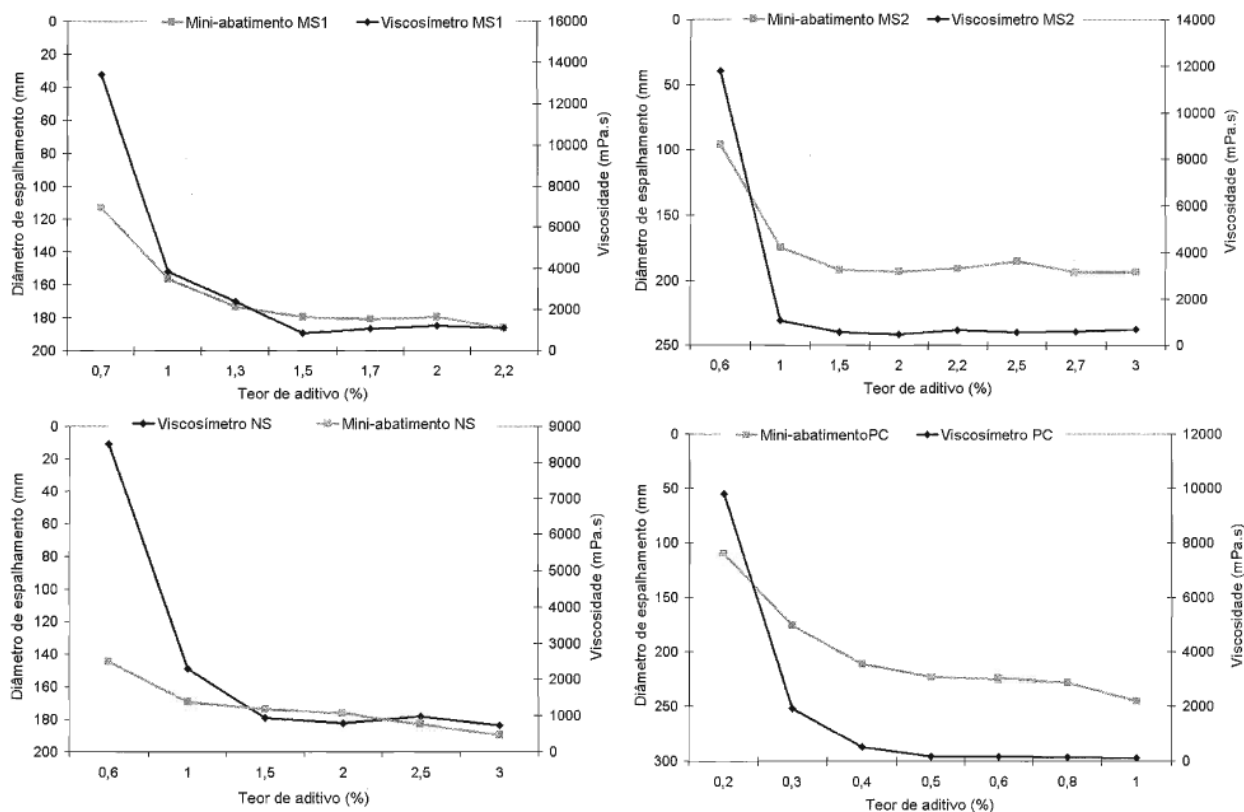


Figura 53 - Comparação entre as curvas obtidas com mini espalhamento e o viscosímetro para os aditivos MS1, MS2, NS e PC em mPa.s (94).

Com as curvas obtidas é possível avaliar o grau de saturação dos aditivos estudados por ambos os métodos e verificar que após uma determinada quantidade de aditivo, ele já não faz mais diferença podendo até causar segregação das partículas. As tendências são as mesmas tanto no ensaio de viscosidade quanto no ensaio de mini espalhamento e MFV. Enquanto o funil de Marsh possibilitou maior sensibilidade nas pastas mais fluidas, melhores resultados no ensaio de mini espalhamento foram obtidos nas pastas de alta viscosidade.

Também é importante ressaltar que à medida que o processo de hidratação do cimento ocorre, sua trabalhabilidade vai diminuindo, sua resistência à compressão vai aumentando e consequentemente o valor de espalhamento diminui, como pode ser visto pela Figura 54.

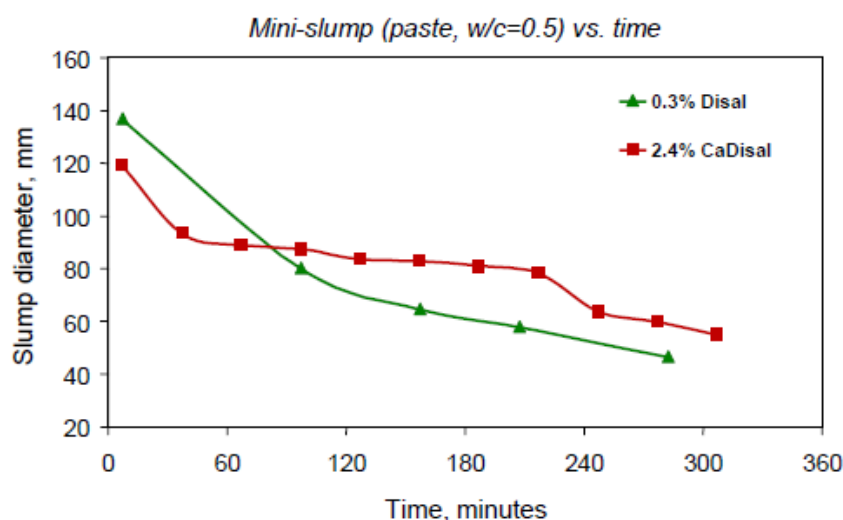


Figura 54 - Espalhamento de acordo com o tempo para duas amostras com superplastificantes a base de naftaleno formaldeído (DisalTM e CaDisal) (95).

Li e Ding (96) estudaram as propriedades físicas e mecânicas do cimento Portland contendo metacaulim (MK), escória de forno granulada e superplastificantes (naftaleno-formaldeído sulfonato condensado, NF-2 e FDN-A). Os resultados mostram que a escória ultra-fina não só melhorou a compatibilidade entre superplastificante e cimento, que é incorporada ao MK, mas também aumentou a resistência a compressão para mesma razão água/cimento. As diferentes proporções usadas pelos autores estão representadas na Tabela 13, enquanto os resultados estão ilustrados nas Figuras 51 e 52.

Tabela 13 - Proporção de mistura utilizada por Li e Ding.

Mixture proportions

Mixture no.	PC content (%)	MK content (%)	Slag content (%)
PO	100	0	0
M1	90	10	0
S2	70	10	20
S3	60	10	30

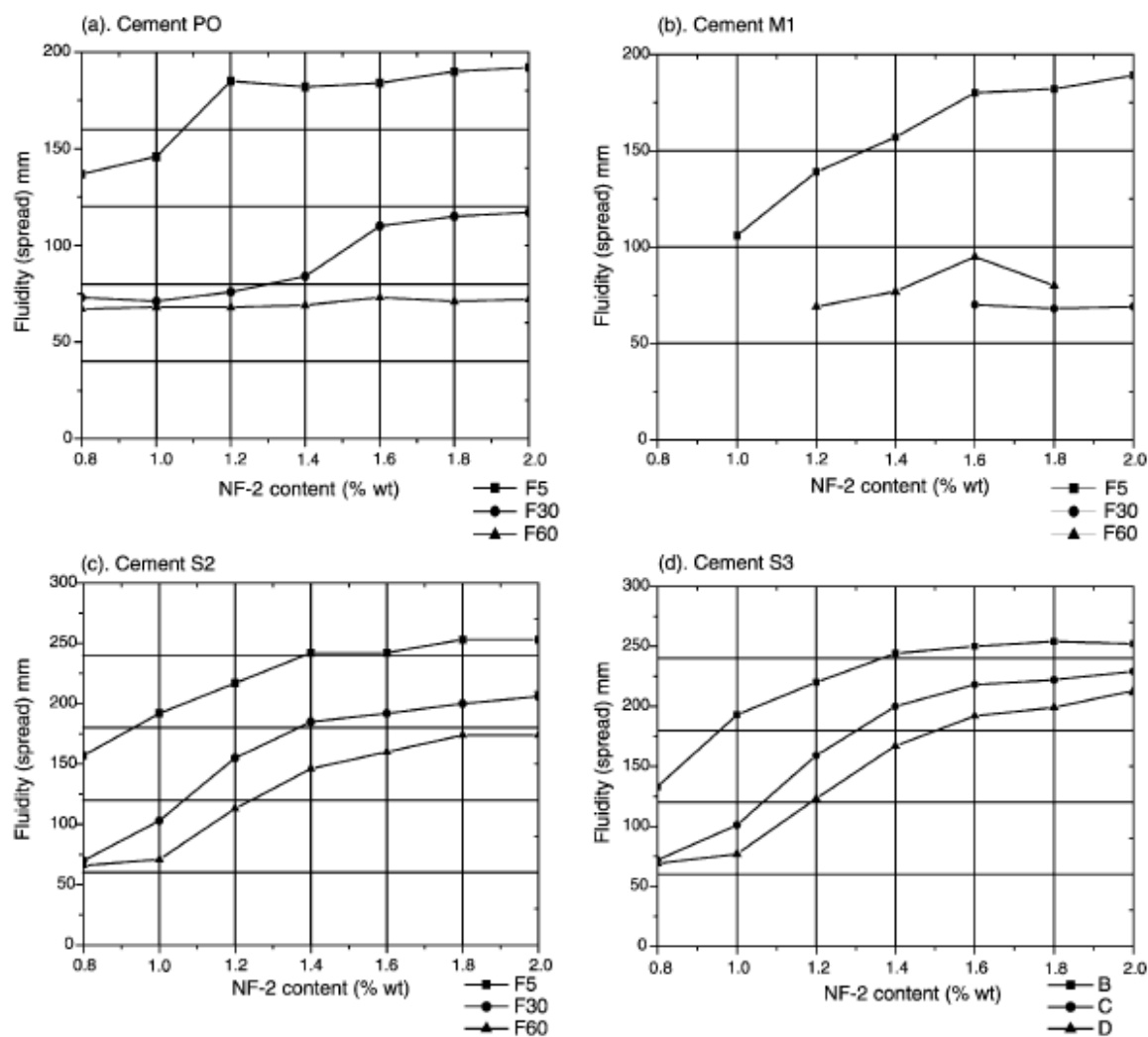


Figura 55 - Espalhamento das pastas de cimento contendo superplastificante NF-2 (96).

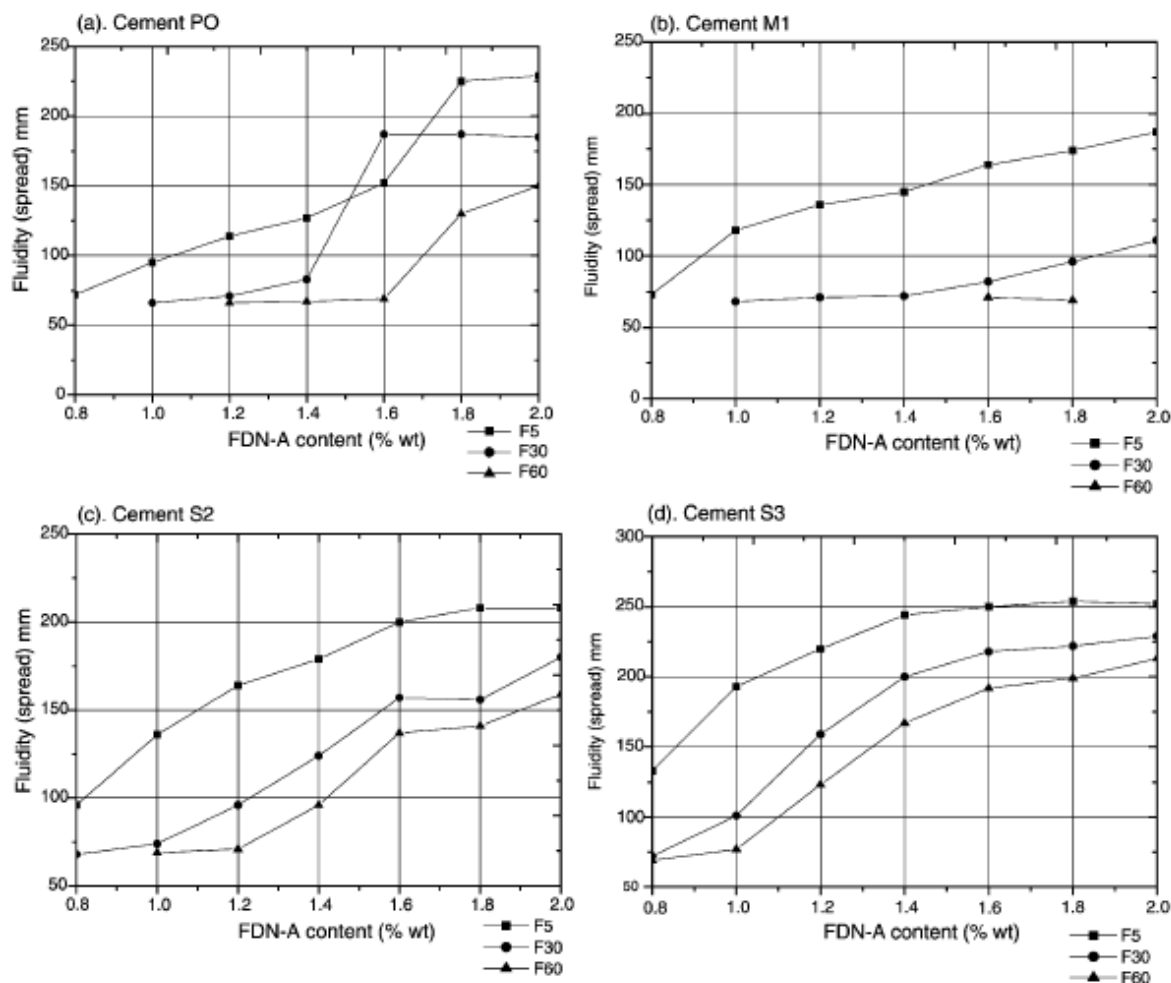


Figura 56 - Espalhamento das pastas de cimento contendo superplastificante FDN-A (82).

De acordo com os resultados, observa-se um aumento do espalhamento com o aumento da quantidade de aditivo. Novamente, como visto acima, é possível verificar que com o aumento do tempo em minutos (F5, F30 e F60) há uma diminuição nos valores de espalhamento, visto que o processo de endurecimento do cimento está ocorrendo e a amostra fica menos fluida.

No presente trabalho, depois de retirado o molde, foram feitas três medidas do diâmetro do espalhamento (d) e três medidas da altura do abatimento (h) de cada uma das amostras. As médias dos resultados desse ensaio estão representadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultado das médias de mini abatimento (h) e mini espalhamento (d) para cada uma das pastas de cimento.

Amostra	Formulação			Tempo de reação (h)	Espalhamento	
	A	F	S		Média d (cm)	Média h (mm)
1	1	1	1,5	2	20,33	6,32
2	1	3	1	3	20,37	6,77
3	1	3	1,5	2	14,99	12,91
4	1	3	1,5	4	20,83	7,61
5	1	3	0,5	2	39,27	3,10
6	1	2	1,5	1	19,53	7,13
7	1	2	1	2	20,10	7,42
8	1	1	1	3	21,53	8,11
9	1	2	1	2	19,90	7,62
10	1	2	1,5	3	18,90	8,57
11	1	1	0,5	2	20,47	6,86
12	1	2	0,5	3	33,10	3,66
13	1	1	1	1	18,70	8,72
14	1	2	1	2	22,77	5,31
15	1	3	1	1	18,47	8,75
16	1	2	0,5	1	14,80	11,24
17	1	3	0,5	1	18,50	8,33
18	Amostra sem aditivo				13,00	16,69
19	Amostra sem aditivo				12,47	17,84
20	Amostra sem aditivo				13,29	15,31
21	Amostra sem aditivo				12,82	20,34
	Média das amostras sem aditivo				12,89	17,54
	Desvio padrão amostras sem aditivo				0,35	2,13

O aditivo funciona pelo mecanismo de impedimento estérico e iônico aumentando a distância entre as partículas de cimento e, com isso, a viscosidade das amostras diminui juntamente com a tensão de escoamento. Podemos verificar pelos resultados que quanto maior o efeito de dispersão do aditivo, maior o diâmetro do espalhamento e, visto que o volume é o mesmo para todas as amostras, a altura do abatimento diminui. Os resultados podem ser mais bem visualizados graficamente (Figura 57) onde é possível observar a relação inversa espelhada das curvas de diâmetro (d) e espalhamento (h). Ainda, é possível verificar que em todos os casos a resina sintetizada foi efetiva comparada com a média das medidas d e h das amostras sem nenhum aditivo.

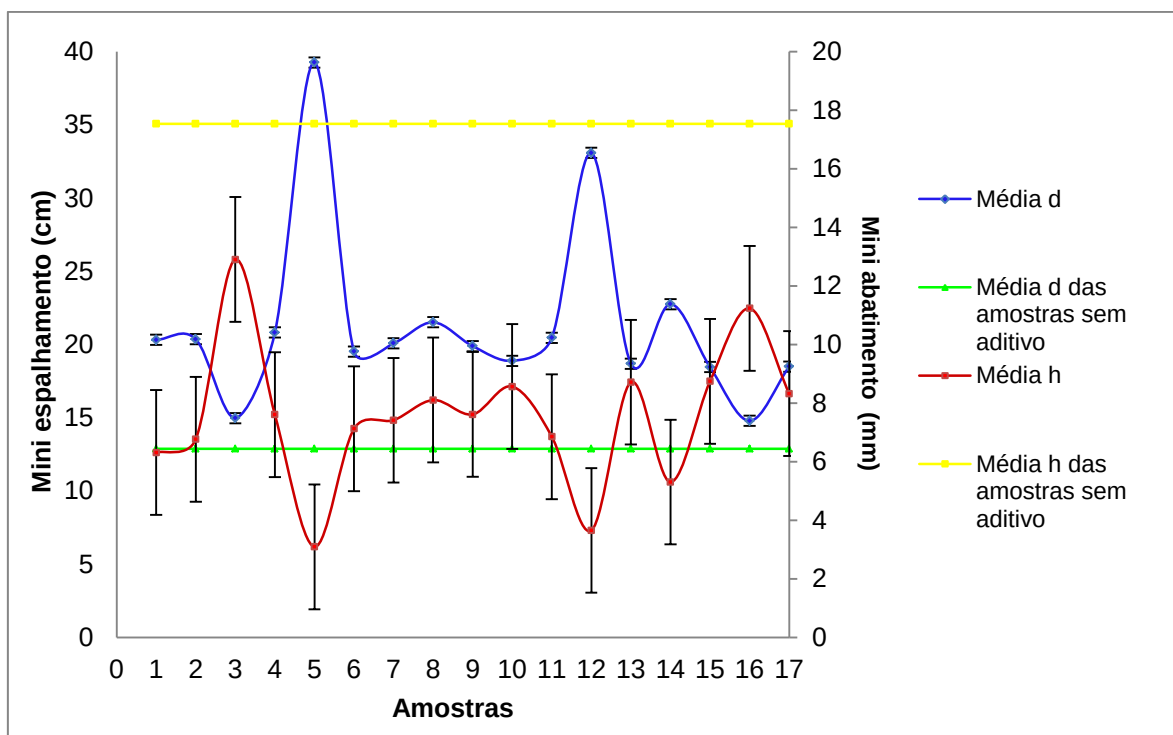


Figura 57 - Resultados para as médias mini abatimento (h) e mini espalhamento (d) de cada pasta de cimento.

A Figura 58 ilustra um exemplo de como as amostras se comportaram.

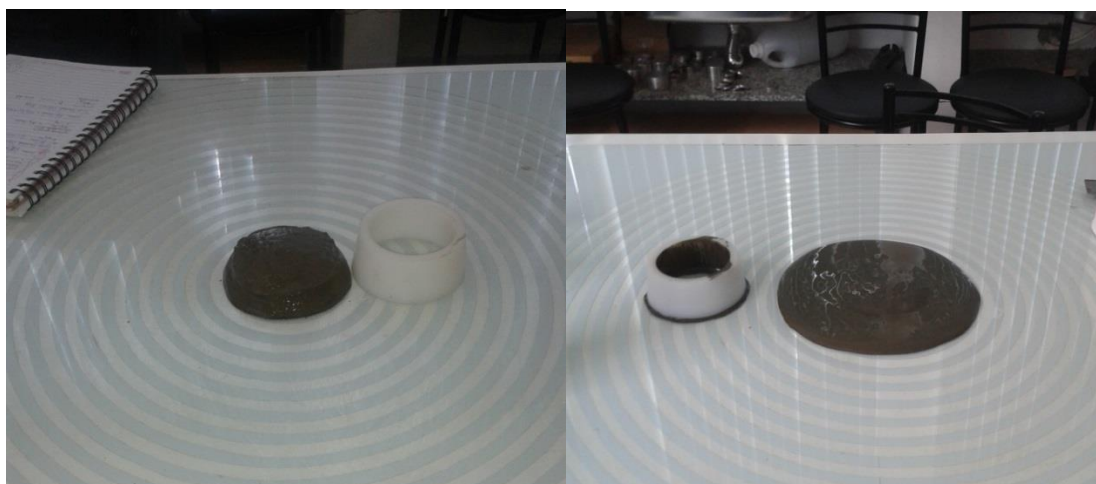


Figura 58 - Mini espalhamento e mini abatimento para amostra sem aditivo (à esquerda) e com aditivo (à direita).

Embora valores maiores de espalhamento indiquem maior poder dispersante do aditivo, foi observado um efeito negativo nas amostras 5 e 12, nas quais o efeito foi tão pronunciado que houve uma diminuição da tensão de escoamento nas pastas causando também segregação das partículas de cimento (Figura 59). Para essas amostras foi ultrapassado o valor de saturação de aditivo.

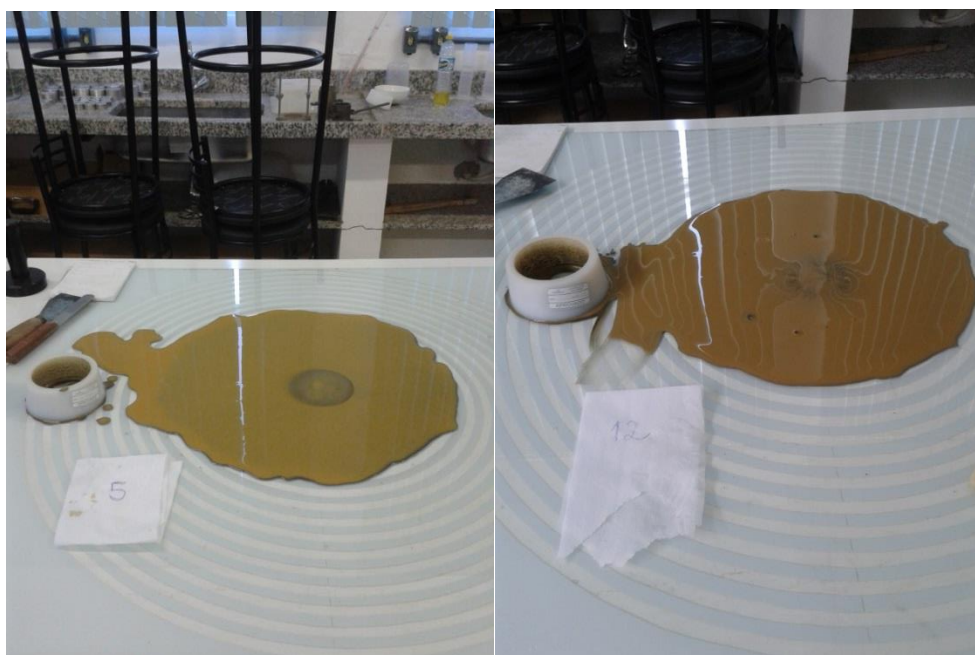


Figura 59 - Ensaio de mini abatimento e mini espalhamento nas pastas com amostras 5 (esquerda) e 12 (direita).

4.2.3 Free fluid (Fluido Livre)

Como foi mencionado anteriormente, *Free fluid* (FF) ou fluido livre é a quantidade de fase aquosa que se separa facilmente de uma pasta sob a ação da gravidade ao longo do tempo em posição estática. O objetivo do presente ensaio é determinar a estabilidade estática de uma pasta de cimento já que o líquido livre excessivo e a sedimentação são considerados prejudiciais para a qualidade da cimentação.

À medida que a água é separada da mistura de cimento, a estabilidade das partículas diminui, a viscosidade da pasta aumenta e as partículas sólidas mais pesadas se depositam no fundo. Essa sedimentação cria fases com diferentes densidades na cimentação: o fundo mais denso pode causar perda de circulação enquanto o topo menos denso diminui a pressão hidrostática, criando um canal permanente que pode causar migração de gás pela zona cimentada (97).

A quantidade de líquido livre aceitável varia de acordo com a aplicação e especificações de cada projeto. Para operações complexas e rigorosas, que exigem um isolamento completo do poço com a formação, como é o caso de revestimentos de produção ou tampões de cimento em poço aberto, por exemplo, o fluido livre deve ser zero. Isso porque essa água livre pode migrar para a formação rochosa, enfraquecendo o cimento e prejudicando sua qualidade.

Fluido livre zero também é necessário se o poço for horizontal, visto que se tiver fluido livre, uma grande parte do poço não ficará revestida de cimento e sim de água/fluido, não isolando completamente o poço da formação. A cimentação em um poço horizontal deve evitar a formação de canais de lama, água e gás e essa água livre forma canais no lado de cima do poço. Além disso, esse fluido livre pode ocasionar uma densidade não uniforme de todo cimento no poço.

Em uma pesquisa recente, Sauki e colaboradores utilizaram os resíduos produzidos pelo processo de destilação da madeira de agar (AWA) para ser usado como aditivo rentável de perda de fluido em cimentação de poços de petróleo (98). Os testes de fluido livre foram realizados em diferentes concentrações de AWA (%BWOC – % *by weight of cement* – % em massa de cimento), diferentes ângulos de inclinação e diferentes temperaturas. O resultado do efeito da concentração de aditivo no ensaio FF está representado na Figura 60, sendo possível observar que à medida que a concentração de AWA aumenta, a porcentagem de água livre diminui.

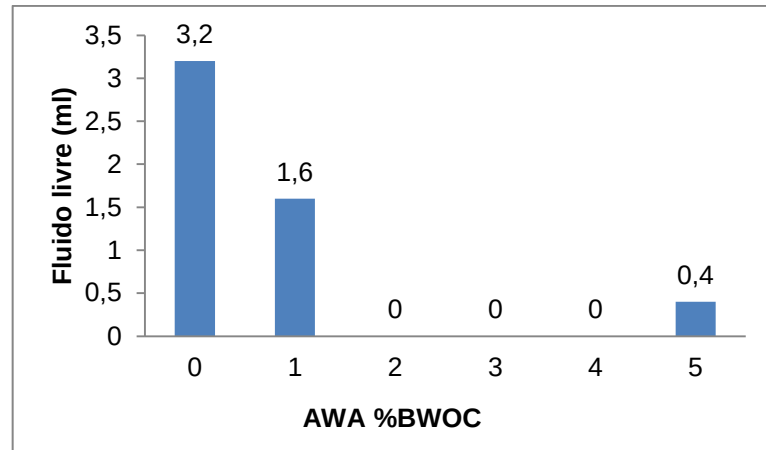


Figura 60 - Efeito da concentração de AWA nos resultados de água livre (98).

O ensaio de FF nos diferentes ângulos está ilustrado na Figura 61. Com base nos resultados obtidos pelos autores (Figura 62), observou-se que zero de água livre foi produzido em todos os ângulos quando 2% de AWA foi utilizado. À medida que o ângulo aumenta a distância para a água migrar até a superfície diminui e, portanto, a quantidade de água livre é maior.

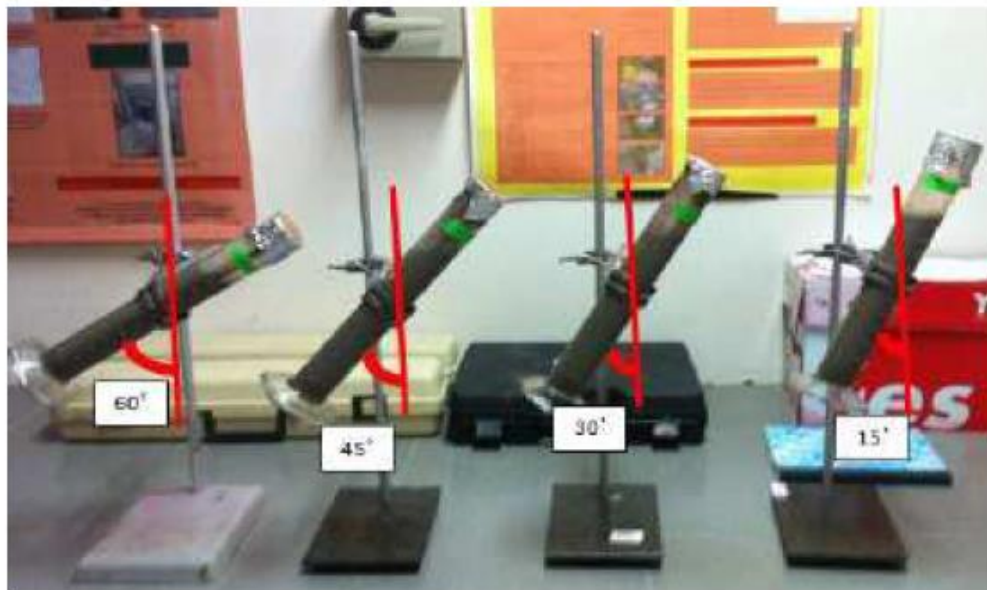


Figura 61 - Ensaio FF com diferentes ângulos de inclinação (98).

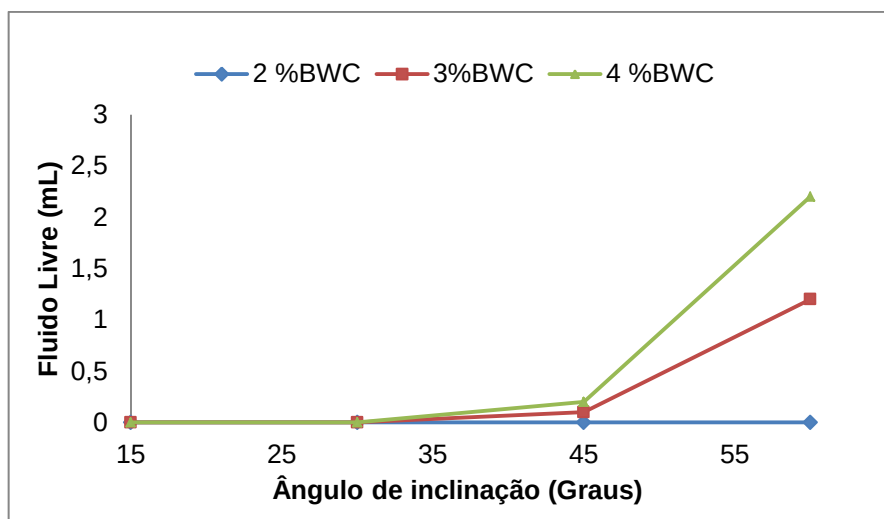


Figura 62 - Efeito dos diferentes ângulos de inclinação no fluido livre (98).

Na década de 90, extenedores como bentonita eram utilizados para reduzir fluido livre e a sedimentação das partículas sólidas, já que previnem a ruptura da formação e a perda de circulação. Porém, sua efetividade diminui drasticamente na presença de eletrólitos como cloreto de cálcio e cloreto de sódio (99). Polissacarídeos, como hidroxietilcelulose (HEC), hidroxipropil guar (HPG) e carboxi metil hidroxietilcelulose (CMHEC), por exemplo, também são usados como FLA's e ajudam no controle de perda de água e sedimentação. Entretanto, possuem a limitação de não funcionarem em altas temperaturas, já que sua viscosidade diminui com o aumento da mesma, tornando-os instáveis (100; 101). Embora estudos modifiquem suas estruturas para tentar aumentar essa estabilidade, os mesmo se tornam mais caros além de interferirem em outras propriedades da pasta de cimento (102).

Abbas et. al. estudaram a influência do hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) como agente redutor de água e agente de controle de sedimentação em cimentação de poços de petróleo a altas temperaturas (30 a 100°C) (97). O estudo mostrou que todas as amostras com o polímero tiveram queda no valor de água livre, sedimentação de partículas sólidas e perda de fluido (FLA's), pois aumentam a força de coesão entre as partículas, restringindo a sedimentação e controlando a formação de fluido livre. Por outro lado, os autores afirmam que com o aumento da concentração de HPMC há um aumento da viscosidade das pastas de cimento, atrapalhando em sua reologia. Por agir de modo oposto a um dispersante, é necessária adição combinada dos dois aditivos, por exemplo.

Quanto ao presente trabalho, para o ensaio de FF foram colocados 250 ml de pasta em uma proveta graduada com intervalo de graduação de 0,2 ml. Após duas horas foi verificada a quantidade de fluido livre sobrenadante e com esse valor calculou-se a porcentagem de acordo com a Equação (18):

$$\% \text{ Fluido Livre (FF)} = \frac{(\text{mL de Fluido livre}) \cdot (100)}{\text{mL de pasta de cimento}} \quad (18)$$

Os resultados obtidos para o fluido livre estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados para o ensaio de fluido livre.

Amostra	Formulação			Tempo de reação (h)	Fluido Livre (%)
	A	F	S		
1	1	1	1,5	2	1,6
2	1	3	1	3	4
3	1	3	1,5	2	2,4
4	1	3	1,5	4	0,8
5	1	3	0,5	2	34
6	1	2	1,5	1	0,8
7	1	2	1	2	1,6
8	1	1	1	3	0,8
9	1	2	1	2	1
10	1	2	1,5	3	3,2
11	1	1	0,5	2	0,8
12	1	2	0,5	3	22
13	1	1	1	1	3,2
14	1	2	1	2	0,8
15	1	3	1	1	3,2
16	1	2	0,5	1	0,8
17	1	3	0,5	1	2,4
18	Amostra sem aditivo				2
19	Amostra sem aditivo				1,6
20	Amostra sem aditivo				2,2
21	Amostra sem aditivo				1,8
	Média das amostras sem aditivo				1,9
	Desvio Padrão amostras sem aditivo				0,26

Podemos verificar pelos resultados que o efeito de dispersão do aditivo está relacionado com a quantidade de água livre sendo possível relacionar a maioria dos resultados de FF com os diâmetros de mini espalhamento, representados pela Figura 63, já que o ensaio determina a estabilidade estática de uma pasta de cimento.

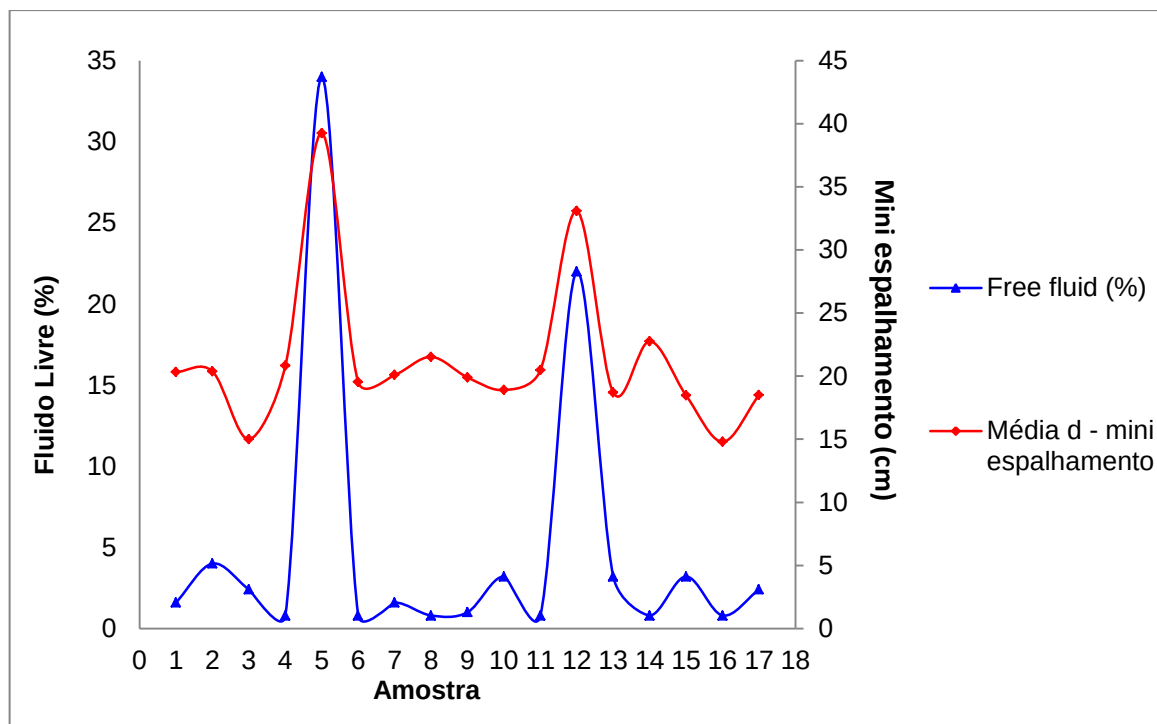


Figura 63 - Comparação entre valores de FF e diâmetro do mini espalhamento.

Com os resultados obtidos é possível observar que as amostras 5 e 12 apresentaram altos valores de água livre e diâmetros de espalhamento maiores, mostrando um efeito negativo nas pastas. Como discutido anteriormente, os resultados indicam que para essa concentração de 1% de AFS as amostras ultrapassaram o valor de saturação do mesmo causando forte repulsão das partículas de cimento e consequentemente a segregação e sedimentação das partículas. Essas amostras são consideradas extremamente prejudiciais para a qualidade de uma cimentação, embora possivelmente apresentem um bom resultado para baixas concentrações.

Esse resultado também é observado na Figura 17, revisado anteriormente na literatura. Em baixas concentrações de dispersantes há um excesso de sítios de cargas positivas do cimento e o valor máximo da tensão de escoamento reflete no ponto máximo de interação na qual existe um balanço entre os sítios positivos e os sítios negativos. Após uma determinada quantidade de dispersante, que varia de acordo com cada um, seu efeito é negativo na pasta, causando segregação das partículas e separação de fases como pode ser observada pela curva de água livre. Isso acontece porque com altas concentrações, as superfícies dos grãos estão completamente cobertas de cargas negativas causando repulsão eletrostática e consequentemente levando à tensão de escoamento no valor zero (32; 40).

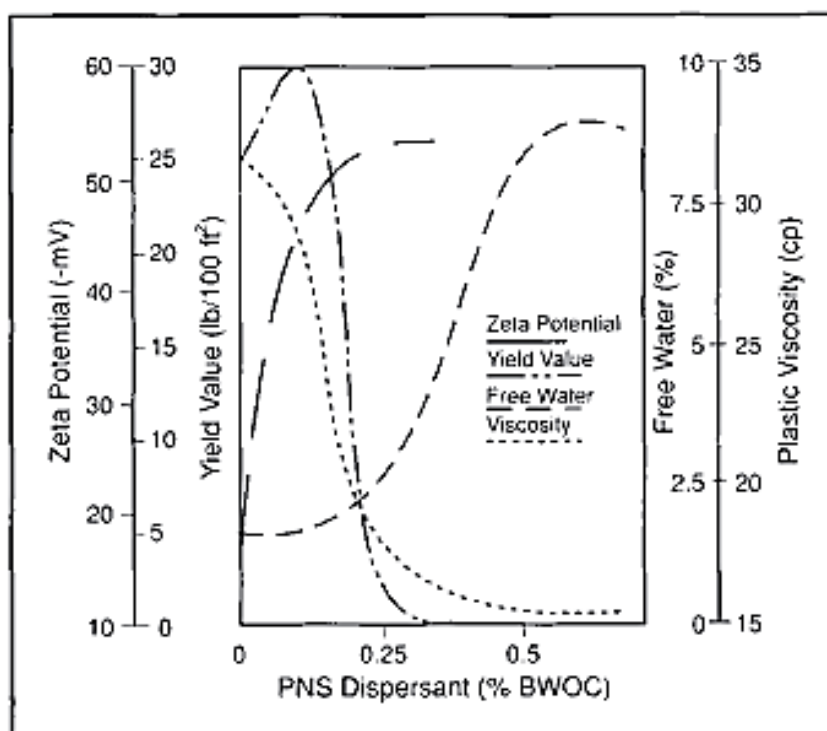


Figura 14 - Tensão de escoamento (*yield value*), viscosidade plástica (*plastic viscosity*), potencial zeta (*zeta potencial*), água livre (*free water*) para uma pasta de cimento a 85°C (40).

4.2.4 Tempo de Pega Através da Agulha de Vicat

Como visto anteriormente, o teste de tempo de pega consiste em penetrações periódicas de uma agulha de Vicat realizadas sobre a pasta de cimento com intuito de verificar o tempo que leva para o cimento endurecer. São definidos dois intervalos, o tempo de início de pega e o fim de pega, sendo o tempo de início de pega definido como o intervalo decorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat penetra uma distância de 4 ± 1 mm da base do molde e o fim de pega como o tempo na qual a agulha penetra apenas 0,5 mm na pasta.

Na prática, tempo de pega é o tempo em que a pasta de cimento ou argamassa adquire consistência e fica difícil de ser bombeada ou manuseada em consequência do seu processo de hidratação. Esse valor também pode ser encontrado em um consistômetro.

Zhang e colaboradores estudaram o processo de hidratação de pastas de cimento para poços de petróleo pelo método de ondas ultrassônicas. Este estudo focou nos efeitos da temperatura ($T = 10, 25, 40$ e 60°C), relação água/cimento ($W / C = 0,25, 0,35$ e $0,40$), e adição de diferentes aditivos sobre a cinética de hidratação da pasta de cimento, inclusive obtendo valores de tempo de pega com agulha de Vicat. Os aditivos utilizados foram maltodextrina (MD), cloreto de cálcio (CaCl_2), hidroxietilcelulose (HEC), e diutan (DT) (103).

A velocidade de ondas ultrassônicas depende da densidade do material a ser testado e, por isso, um aumento da rigidez do material resulta em um aumento da velocidade da onda, sendo, portanto uma ferramenta útil para acompanhar a hidratação do cimento. Durante o período de suspensão, a fase líquida é o fator que determina a velocidade da onda ultrassônica. À medida que os grãos de cimento se dissolvem gradualmente e os produtos da hidratação sofrem nucleação, as ligações das partículas menores levam a agrupamentos que formam uma rede sólida e a velocidade ultrassônica sofre um aumento significativo.

No caso do efeito da temperatura, com um aumento de T , há uma maior agitação das moléculas fazendo com que a velocidade de reação de hidratação ocorra mais rapidamente, diminuindo o tempo inicial de pega. Isso pode ser observado na Figura 64, na qual as linhas retas verticais indicam o tempo inicial de pega para cada uma das amostras.

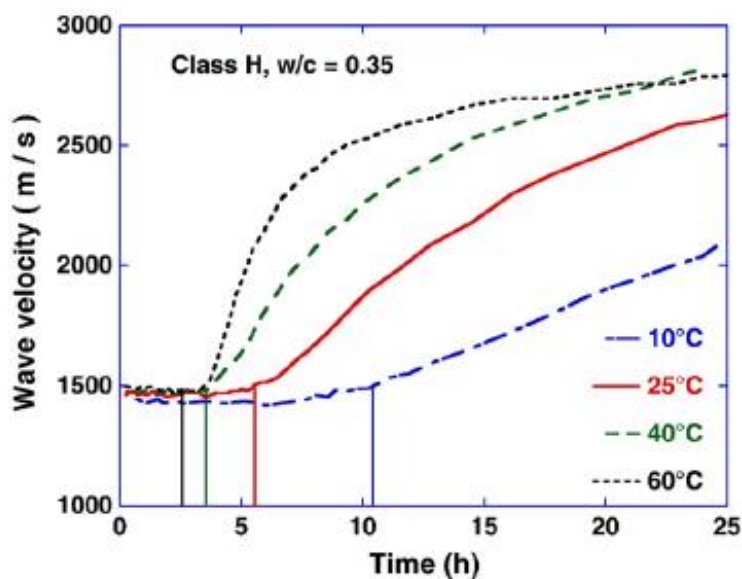


Figura 64 - Velocidade da onda ultrassônica versus tempo para diferentes temperaturas (103).

Como a velocidade de reação também depende da concentração dos reagentes é esperado que com o aumento da razão água/cimento ocorra uma diminuição da concentração dos mesmos e consequentemente a diminuição da velocidade da reação de hidratação, aumentando o tempo inicial de pega das amostras. Isso pode ser confirmado pela Figura 65, onde as linhas retas verticais indicam o tempo inicial de pega para cada uma das amostras.

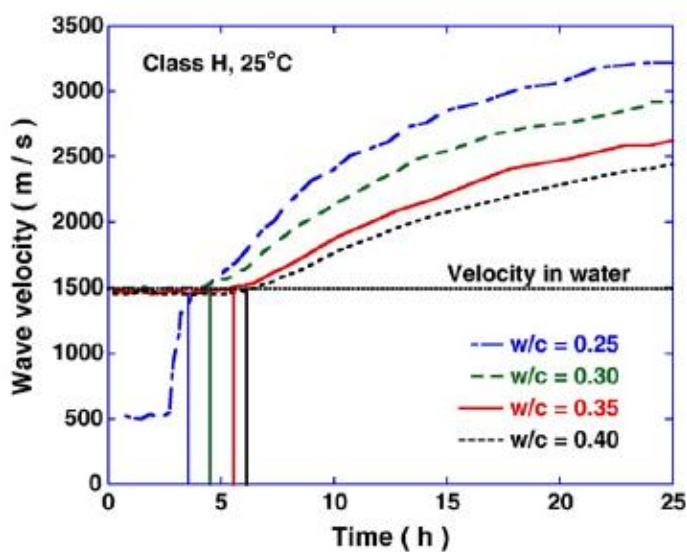


Figura 65 - Velocidade da onda ultrassônica versus tempo para diferentes razões água/cimento (w/c) (103).

Para os diferentes aditivos, maltodextrina (MD), cloreto de cálcio (CaCl_2), hidroxietilcelulose (HEC), e diutan (DT) os resultados estão representados na Figura 66. Observa-se que apenas o cloreto de cálcio se comporta como acelerador enquanto os outros aditivos funcionam como retardadores em comparação à amostra sem aditivo (Neat), e que está de acordo com a literatura (32; 104; 105).

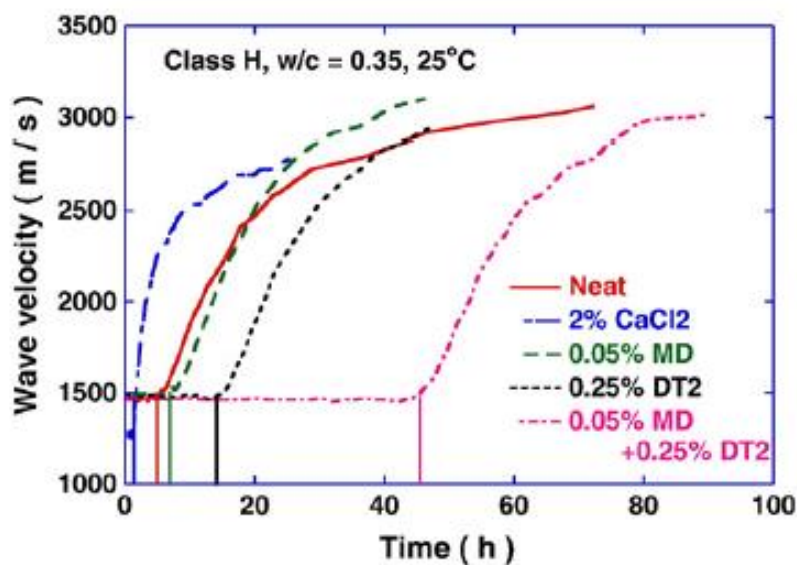


Figura 66 - Velocidade da onda ultrassônica versus tempo para diferentes aditivos (103).

Os pontos obtidos no ensaio para o presente trabalho encontram-se no Anexo I enquanto o resultado final, tempo de pega, está representado na Tabela 16.

Lembrando que para calcular o tempo de pega utiliza-se a Equação (19):

$$\text{Tempo de pega (TP)} = \left(\left(\frac{(H - E)}{(C - D)} \right) \times (C - 25) \right) + E \quad (19)$$

Onde

E = tempo em minutos da última penetração maior que 25 mm;

H = tempo em minutos da primeira penetração menor que 25 mm;

C = penetração no tempo E;

D = penetração no tempo H.

Tabela 16 - Resultados para o ensaio de tempo de pega.

Amostra	Formulação			Tempo de reação (h)	Tempo de pega (min.)
	A	F	S		
1	1	1	1,5	2	868,4
2	1	3	1	3	556,8
3	1	3	1,5	2	431,8
4	1	3	1,5	4	581,0
5	1	3	0,5	2	755,2
6	1	2	1,5	1	688,2
7	1	2	1	2	874,5
8	1	1	1	3	650,5
9	1	2	1	2	528,3
10	1	2	1,5	3	649,9
11	1	1	0,5	2	560,5
12	1	2	0,5	3	657,7
13	1	1	1	1	1020,9
14	1	2	1	2	621,9
15	1	3	1	1	507,9
16	1	2	0,5	1	556,1
17	1	3	0,5	1	649,0
18	Amostra sem aditivo				410,8
19	Amostra sem aditivo				406,4
20	Amostra sem aditivo				402,3
21	Amostra sem aditivo				411,4
	Média das amostras sem aditivo				407,7
	Desvio Padrão amostras sem aditivo				4,2

É possível observar que a resina AFS age como um retardador e aumenta o tempo de pega de todas as pastas de cimento (Figura 67). Esse efeito pode ocorrer, pois pode ter sobrado sulfato de sódio residual nas soluções finais produzidas na condensação.

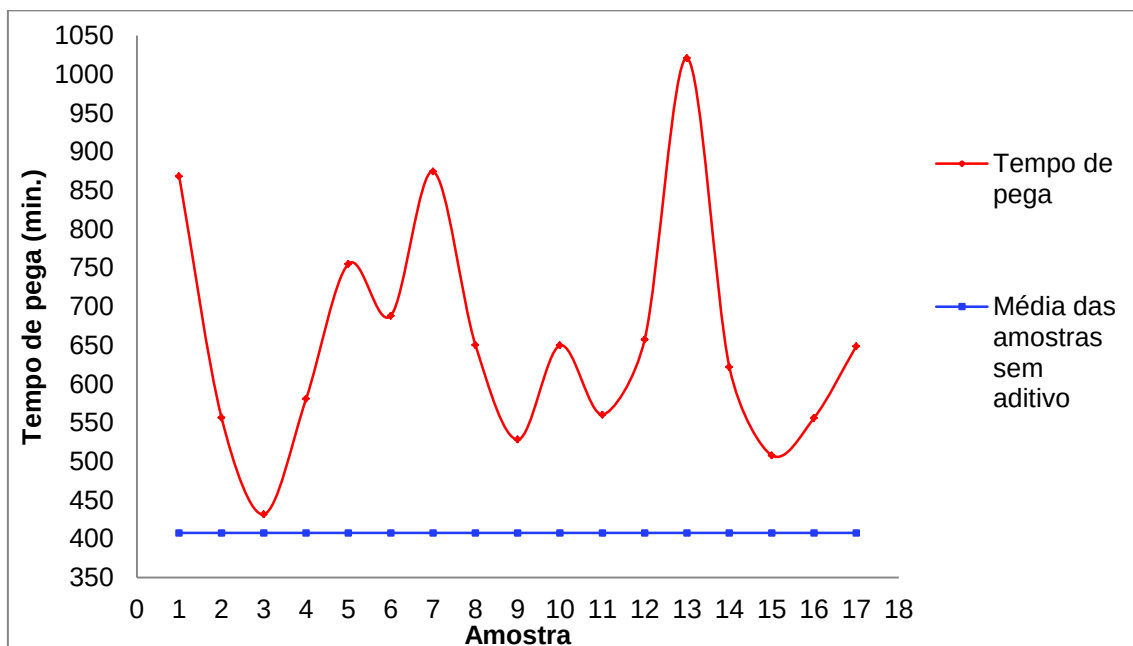


Figura 67 - Resultados para tempo de pega em minutos das amostras com aditivo.

Um dos retardadores mais comuns utilizados em cimentação de poços de petróleo consiste de sais de sódio e cálcio de ácidos lignosulfonatos. São polímeros que possuem peso molecular variando de 20.000 a 30.000 g/mol e são geralmente adicionados nas concentrações de 0,1% a 1,5%. Os retardadores à base de lignosulfonatos afetam a cinética da hidratação do C_3S com uma combinação de absorção e nucleação. Outra classe de retardador também utilizada consiste em ácidos hidroxicarboxílicos (32; 105; 106).

Muitos compostos inorgânicos atuam como retardantes na hidratação do cimento, sendo eles ácidos e sais (bórico, fosfórico, crômico), cloreto de sódio e alguns óxidos (zinco e chumbo). O óxido de zinco, por exemplo, é muito utilizado para pastas de cimento muito tixotrópicas, pois não afetam a reologia das pastas nem afetam a hidratação do C_3A . Seu efeito está relacionado com a precipitação do hidróxido de zinco nos grãos de cimento (possuem baixa solubilidade), se depositando como gel coloidal, causando baixa permeabilidade em suas camadas, retardando a reação de hidratação (32).

Os valores encontrados neste trabalho condizem com trabalho de Lou et al., como pode ser observado na Figura 68 (73). Neste trabalho, os autores avaliaram o efeito do peso molecular da resina AFS nas propriedades de absorção e dispersão em sistema cimentícios.

Effect of SAF fractions on the setting time of cement paste.

Dispersant	W/C	Setting time (min)			
		Initial time	Final time	Delay in initial setting time	Delay in final setting time
control	0.247	90	130	-	-
SAF-A	0.243	115	160	25	30
SAF-B	0.238	117	164	27	34
SAF-C	0.210	99	144	9	14
SAF-D	0.188	92	123	2	-7
SAF	0.225	112	137	22	7

Figura 68 - Efeito da resina AFS (SAF) no tempo de pega das pastas de cimento (73).

Apesar de ser importante controlar o tempo de pega da pasta, a influência da resina AFS nessa propriedade pode ser controlada por outros aditivos: os retardadores e os aceleradores. Além disso, o tempo de pega desejado pode variar muito da condição de cada poço, da fase ao qual se encontra e consequentemente da profundidade da cimentação requerida.

4.2.5 Reologia

Varredura de Amplitude

No ensaio de varredura de amplitude, variou-se a deformação de 0,001% a 100% com uma frequência angular fixa de 10 s^{-1} . Neste ensaio, podemos determinar a região viscoelástica linear na qual as magnitudes de tensão e taxa de cisalhamento estão relacionadas linearmente. Quando o $G' \gg G''$ dizemos que o material apresenta maior caráter de sólido (elástico); quando o $G' \ll G''$ dizemos que o material apresenta maior caráter líquido (viscoso).

Vlachou e Piau (107) estudaram a influência do cisalhamento na evolução microestrutural e química de pastas de cimento para poços de petróleo. Segundo os autores, quando a água e cimento são misturados, uma rápida dissolução dos íons das superfícies dos grãos ocorre. Se o fluido continua estagnado, um excesso de saturação de íons ao redor dos grãos leva a uma rápida formação de cristais nessa região. Estes são os principais produtos de hidratação de aluminato que cobrem a superfície dos grãos, diminuindo a velocidade de reação, dando à suspensão as características de um gel, embora frágil. Macroscopicamente leva ao crescimento contínuo do módulo de armazenamento, ou da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento.

Se, pelo contrário, o fluido é agitado, os íons são dispersos por todo o volume da amostra e a dissolução atinge a saturação. Logo depois, os cristais de micrometros de diâmetro se precipitam, consumindo as moléculas de água e aumentando a fração de volume sólido. Nos primeiros estágios da hidratação, a sua influência sobre as propriedades reométricas da pasta é desprezível embora em fases posteriores os mesmos conduzam a um rápido aumento da viscosidade da pasta (Figura 69).

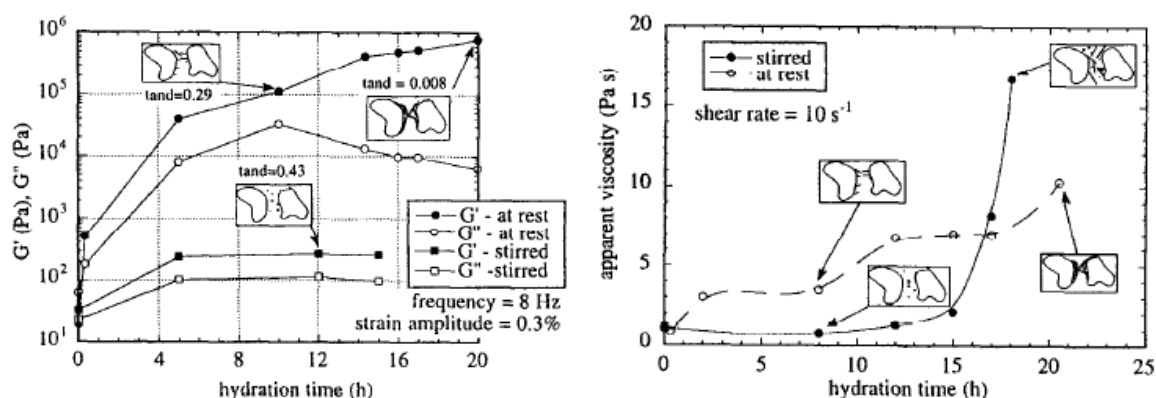


Figura 69 - Evolução de G' e G'' (esquerda) e viscosidade aparente (direita) em função do tempo de hidratação para pastas de cimento a 150 rpm e em repouso.

Um resultado exemplo do ensaio de amplitude para duas das amostras (média pastas sem aditivo e pasta com AFS 1) está ilustrado na Figura 70. Foram feitos ensaios

para quatro amostras sem aditivo e posteriormente foi feita a média, representada pela curva em azul.

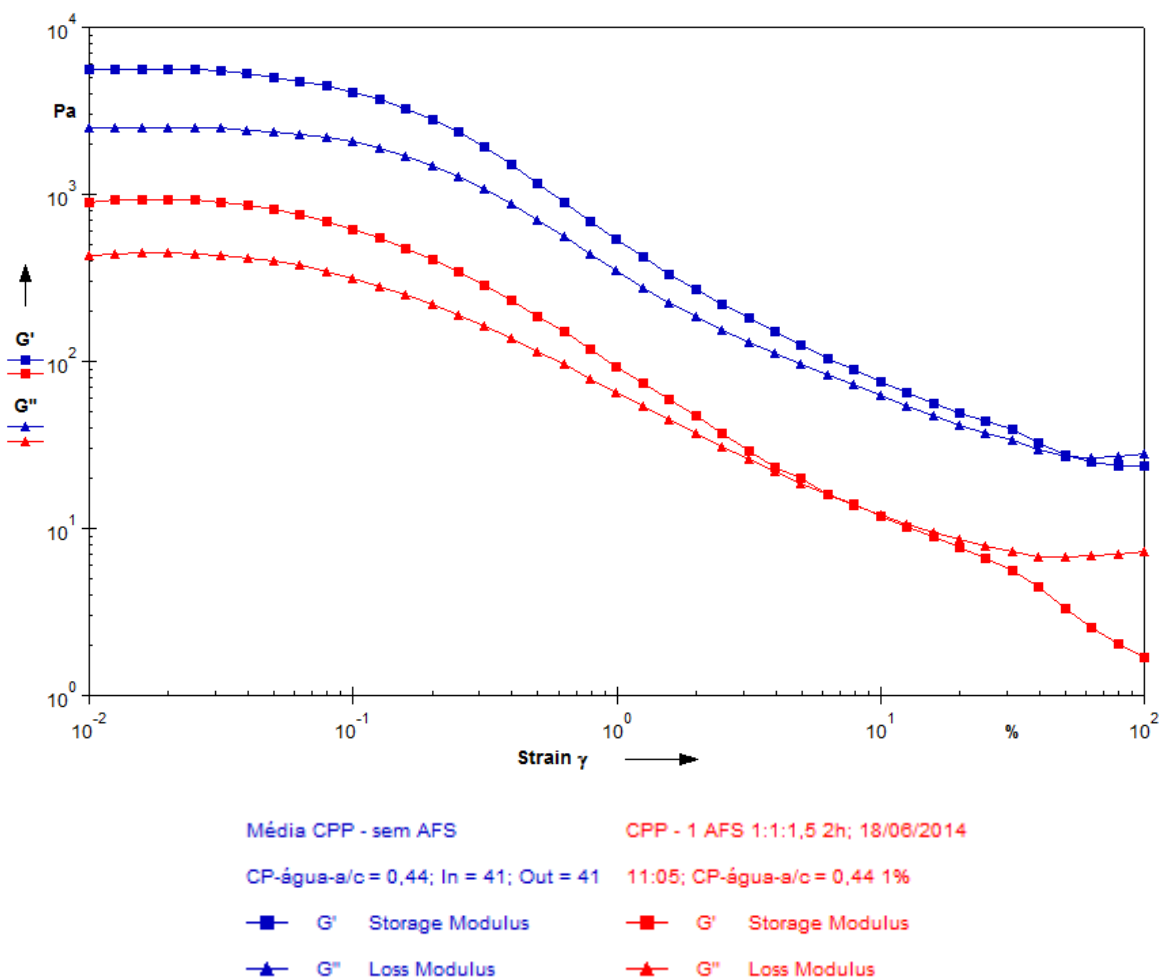


Figura 70 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul) e com aditivo (vermelho).

Em todas as pastas com a resina AFS o valor de G' e G'' diminuiu dado o efeito dispersante do aditivo, sendo que o valor de G' é maior que o G'' , indicando um caráter mais sólido das pastas de cimento. Para todas as demais amostras o comportamento foi semelhante ao encontrado nas pastas com AFS 1 (Anexo II), exceto nas amostras 5 e 12 ao qual tiveram o comportamento ilustrado na Figura 71. Esse comportamento ocorreu devido ao efeito do aditivo ser tão forte que causou segregação das partículas sólidas, impossibilitando uma análise correta dos dados.

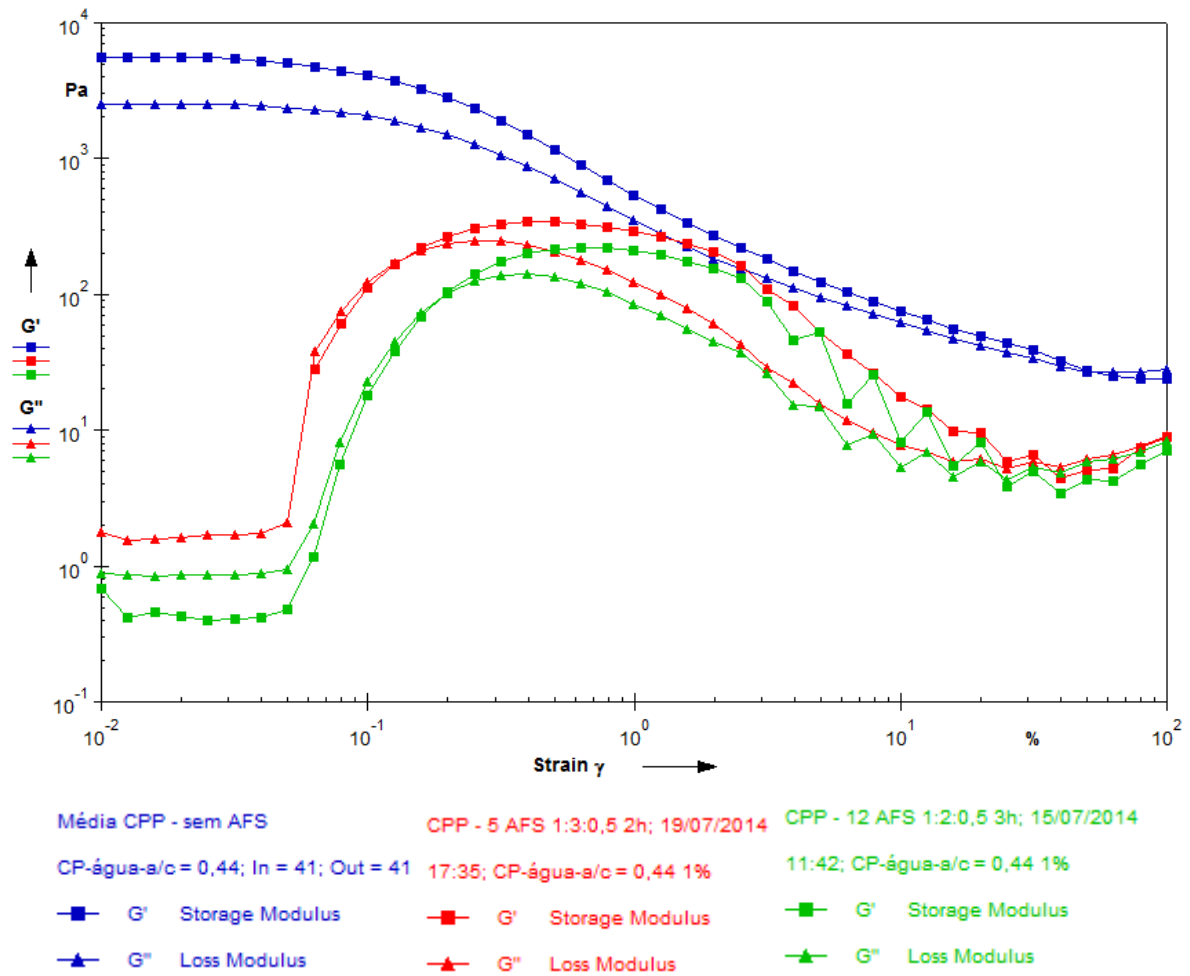


Figura 71 - G' e G'' em função da deformação para a amostra 5 (vermelho) e 12 (verde).

Do ensaio de varredura de amplitude também foi possível obter a tensão de escoamento em modo oscilatório de cada uma das pastas de cimento através das curvas de G' e G'' em função da tensão, ilustrado na Figura 72. O resultado para as demais pastas encontram-se no Anexo II.

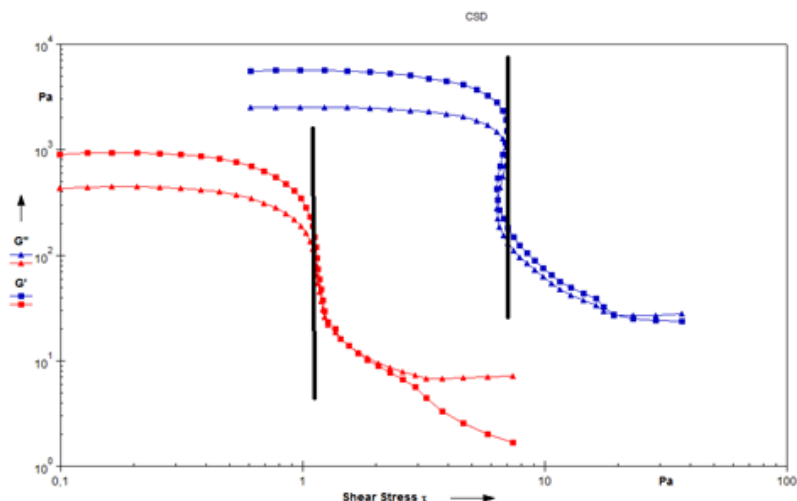


Figura 72 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul) e com aditivo (vermelho). A linha vertical representa a tensão de escoamento.

Pelas curvas de G' e G'' em função da deformação e G' e G'' em função da tensão de escoamento obtidas nesse ensaio, foi possível então extrair os valores de G' e G'' (Pa) na região viscoelástica linear bem como a tensão de escoamento (em modo oscilatório - τ_{osc}) de cada uma das amostras. Os valores encontrados estão representados na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados da varredura de amplitude a uma frequência angular 10 s^{-1} .

Amostra	Formulação			Tempo de reação (h)	Varredura de Amplitude		
	A	F	S		G' (Pa)	G'' (Pa)	T_{osc} (Pa)
1	1	1	1,5	2	921,4	439,6	1,14
2	1	3	1	3	3736	2128	3,38
3	1	3	1,5	2	4818	2318	4,84
4	1	3	1,5	4	2082	1086	2,58
5	1	3	0,5	2	-	-	-
6	1	2	1,5	1	2420	963,2	2,23
7	1	2	1	2	1206	640,4	1,42
8	1	1	1	3	3250	1260	2,9
9	1	2	1	2	2088	846,6	1,83
10	1	2	1,5	3	1520	708,4	1,58
11	1	1	0,5	2	1726	653,4	1,47
12	1	2	0,5	3	-	-	-
13	1	1	1	1	1266	652,2	1,74
14	1	2	1	2	1994	602,6	1,97
15	1	3	1	1	3810	1760	3,64
16	1	2	0,5	1	668,2	154,6	4,28
17	1	3	0,5	1	5514	2414	4,25
18	Média das amostras sem aditivo				5598	2504	6,97

Podemos observar que todos os valores de G' e G'' foram reduzidos nas pastas com AFS, demonstrando o efeito dispersante da resina na reologia das pastas de cimento, o que está de acordo com os demais resultados apresentados anteriormente. Isso também pode ser verificado na tensão de escoamento (τ_{osc}), já que o aditivo aumenta a distância entre as moléculas diminuindo a força de interação das mesmas, causando uma diminuição dos valores de τ_{osc} .

É possível também comparar as medidas de tensão de escoamento com as medidas da altura h do ensaio de mini abatimento. Como as medidas do mini espalhamento e mini abatimento são inversamente proporcionais resultando no volume, só os valores de h são suficientes para uma comparação. As curvas da altura do mini espalhamento e da tensão de escoamento estão ilustradas na Figura 73, onde se observa uma mesma tendência em ambos os ensaios: quanto mais pronunciado o efeito do aditivo, mais a pasta se espalha, menor é a altura h do mini abatimento e menor será sua tensão de escoamento.

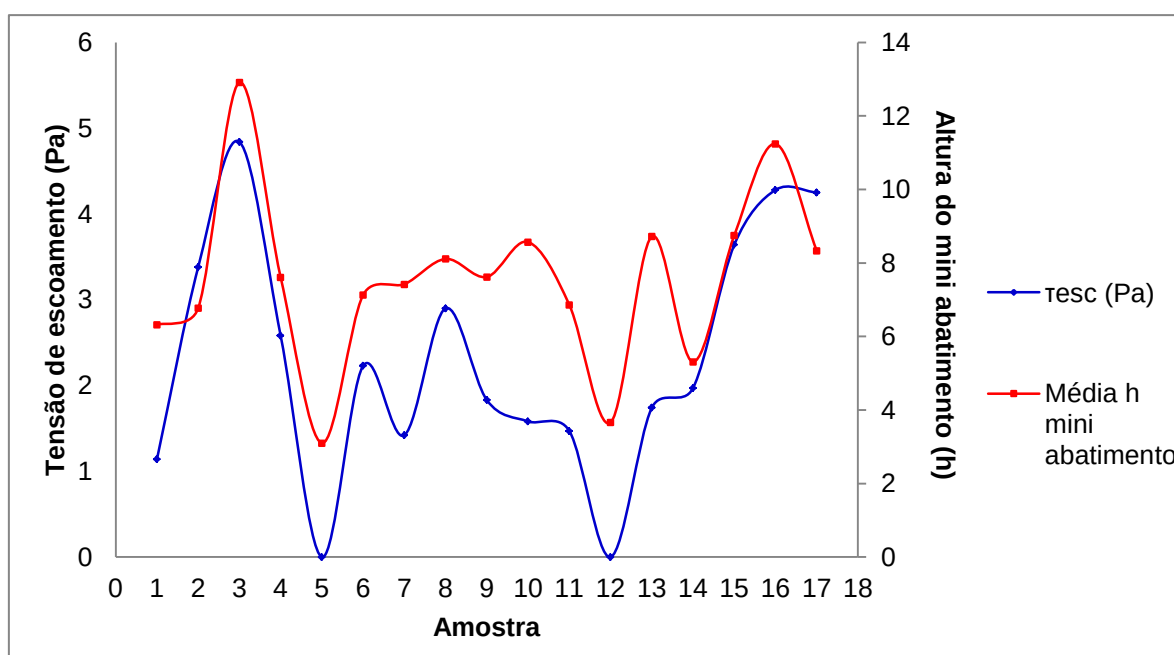


Figura 73 - Comparação entre valores de tensão de escoamento (τ_{esc}) e altura (h) do mini espalhamento.

Considerando apenas essas duas propriedades, observa-se que a resina que mais fez efeito nas pastas de cimento como dispersante foi a AFS 1 seguida da AFS 7 e AFS 11. Esse resultado não pode ser analisado sozinho, pois não adianta causar tanta dispersão se a pasta não possui estabilidade e sua tensão de escoamento é tão pequena que atrapalhe o fluxo, como é o caso das amostras 5 e 12. Para a comparação final será feita uma análise de otimização na seção desirability.

Varredura de Frequência

No segundo ensaio reológico oscilatório, varredura de frequência (de 500 a 0,05 s⁻¹), foi aplicada uma deformação fixa de 0,01% com intuito de garantir que as medidas de viscosidade complexa estejam na região viscoelástica linear (representado pela parte inicial horizontal do gráfico de G' e G'' em função da deformação na varredura de amplitude).

Um resultado exemplo de viscosidade complexa η^* (Pa.s) em função da frequência angular para a média das pastas sem aditivo e pasta com AFS 1 está ilustrado na Figura 74, enquanto os demais encontram-se no anexo III.

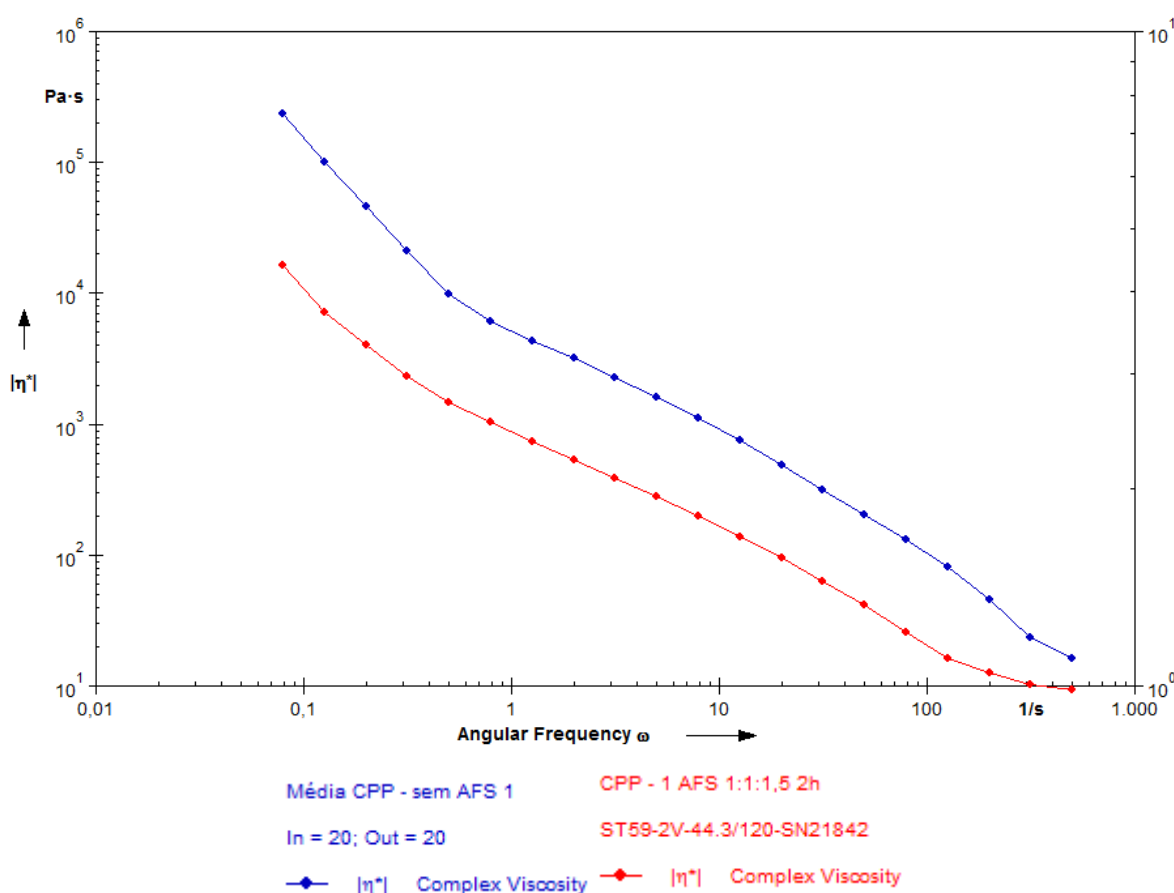


Figura 74 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul) e com aditivo AFS 1 (vermelho).

A diminuição dos valores de viscosidade também é evidente em todas as pastas contendo a resina AFS. Os valores encontrados para as amostras 5 e 12 não podem ser confiáveis, visto que, ao segregar partículas o reômetro acaba medindo uma amostra não homogênea, resultando em valores não comparáveis (Figura 75).

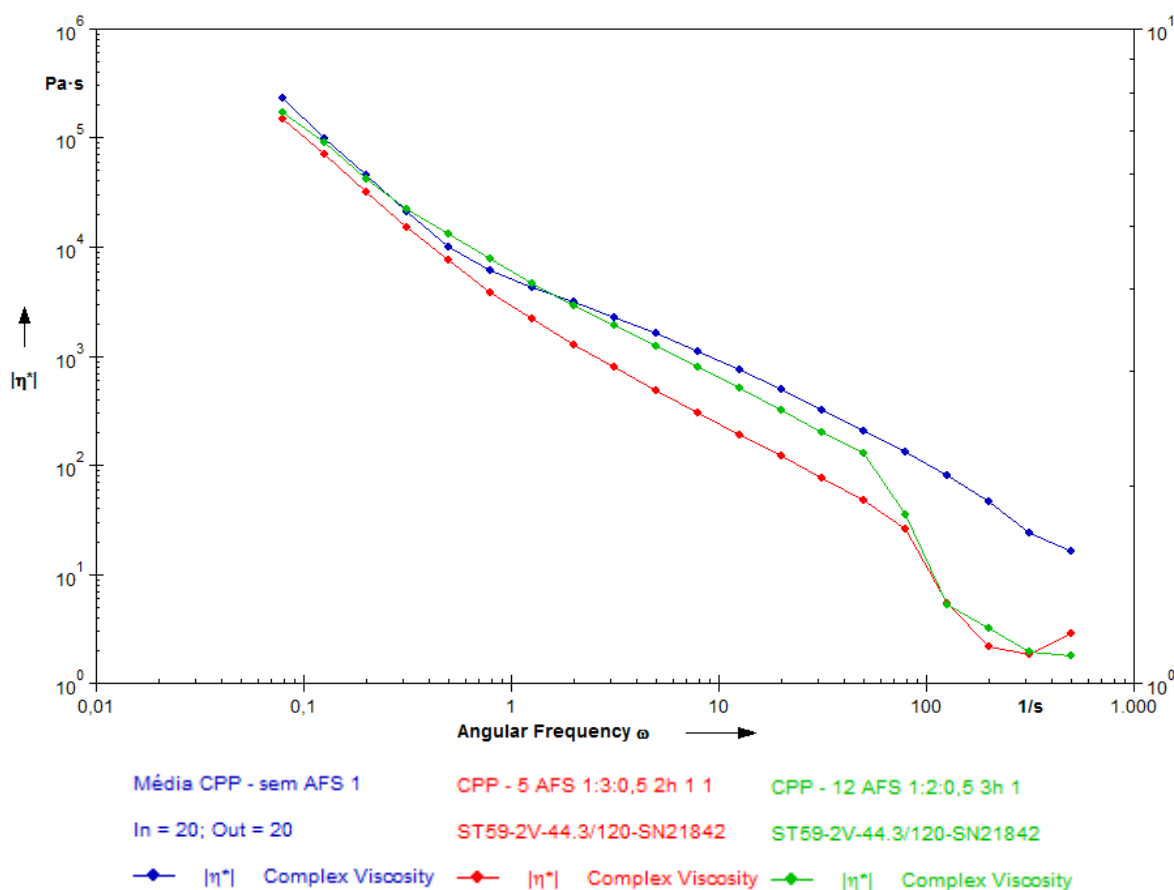


Figura 75 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e AFS 12 (verde).

O valor de cada viscosidade complexa na frequência angular definida em 10 s^{-1} foi encontrado e representado na Tabela 18. Foi escolhido esse valor de frequência já que é um ponto estável em todas as curvas obtidas além de ser o valor estipulado na varredura de amplitude.

Tabela 18 - Resultados da varredura de frequência para uma deformação de 0,01% e uma frequência angular 10 s^{-1} .

Amostra	Formulação			Tempo de reação (h)	Viscosidade complexa	Redução da viscosidade (%)
	A	F	S		$ \eta^* _{10} \text{ s}^{-1} (\text{Pa.s})$	
1	1	1	1,5	2	165,72	82,0
2	1	3	1	3	854,83	7,3
3	1	3	1,5	2	588,04	36,2
4	1	3	1,5	4	492,49	46,6
5	1	3	0,5	2	236,25	74,4
6	1	2	1,5	1	313,61	66,0
7	1	2	1	2	101,13	89,0
8	1	1	1	3	236,32	74,4
9	1	2	1	2	554,29	39,9
10	1	2	1,5	3	235,99	74,4
11	1	1	0,5	2	246,17	73,3
12	1	2	0,5	3	653,22	29,2
13	1	1	1	1	234,88	74,5
14	1	2	1	2	368,52	60,0
15	1	3	1	1	564,79	38,8
16	1	2	0,5	1	25,77	97,2
17	1	3	0,5	1	653,22	29,2
18	Média das amostras sem aditivo				922,32	0,0

É possível observar que para esse ensaio a presença da resina AFS reduziu a viscosidade complexa das pastas de 7 a 97% nessa condição escolhida, embora os valores para AFS 5 e AFS 12 não sejam confiáveis.

Tixotropia

Em uma pesquisa recente, Jarny, Roussel e colaboradores (108) verificaram a partir de imagens por ressonância magnética (MRI) que para pequenos intervalos de tempo, os processos de floculação e de-floculação que levam a efeitos tixotrópicos (reversíveis) dominam, enquanto que para maiores intervalos de tempo, o processo de hidratação prevalece, resultando em evoluções temporais irreversíveis do fluido. Em um trabalho posterior Roussel aconselha que para modelar a tixotropia das pastas de cimento é necessário que o ensaio de tixotropia seja realizado num período de não mais que 30 minutos do início da preparação da pasta, pois nesse período a influência das reações de hidratação podem ainda ser negligenciadas na influência do tempo (109).

No ensaio de tixotropia deste trabalho, avaliou-se a viscosidade em função do tempo com três intervalos distintos em modo rotacional:

- Primeiro intervalo: taxa de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$ por 55 segundos,
- Segundo intervalo: taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} por 50 segundos,
- Terceiro intervalo: taxa de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$ por 250 segundos.

As curvas exemplo resultantes do ensaio para a pasta de cimento sem aditivo e com aditivo (AFS 1) estão ilustradas na Figura 76. Os demais resultados encontram-se no Anexo IV.

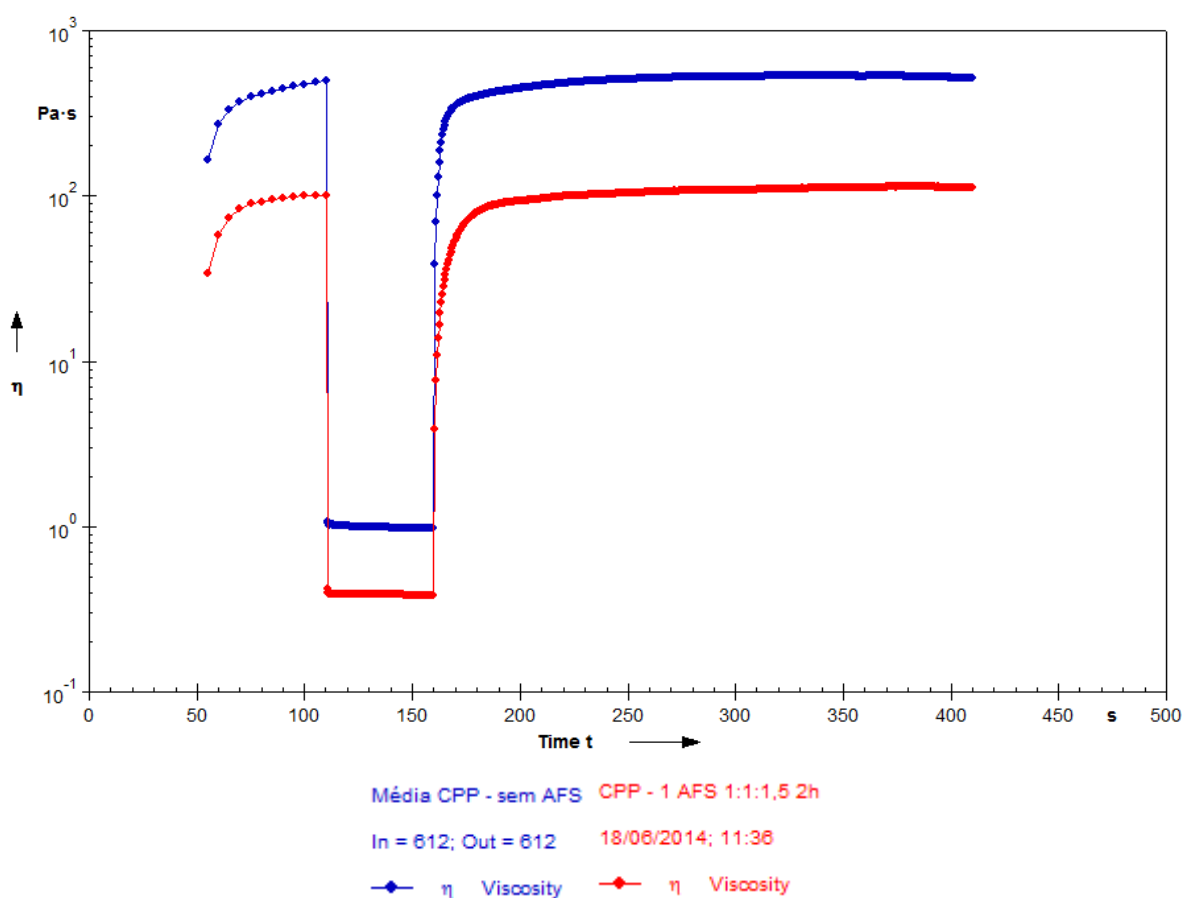


Figura 76 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul) e com aditivo AFS 1 (vermelho).

Pode ser observado que para todas as pastas, exceto AFS 3 e AFS 16, houve uma redução na viscosidade ao longo de todo ensaio em comparação à média das pastas sem aditivo. Para as pastas com as resinas 3 e 16 (Figura 77) houve um ligeiro incremento na viscosidade, que pode ter ocorrido porque o ensaio de tixotropia foi realizado depois do ensaio de varredura de amplitude e frequência, levando aproximadamente uma hora e meia

para início do teste. Nesse tempo, as reações de hidratação podem não ser mais desprezíveis (107; 108; 109).

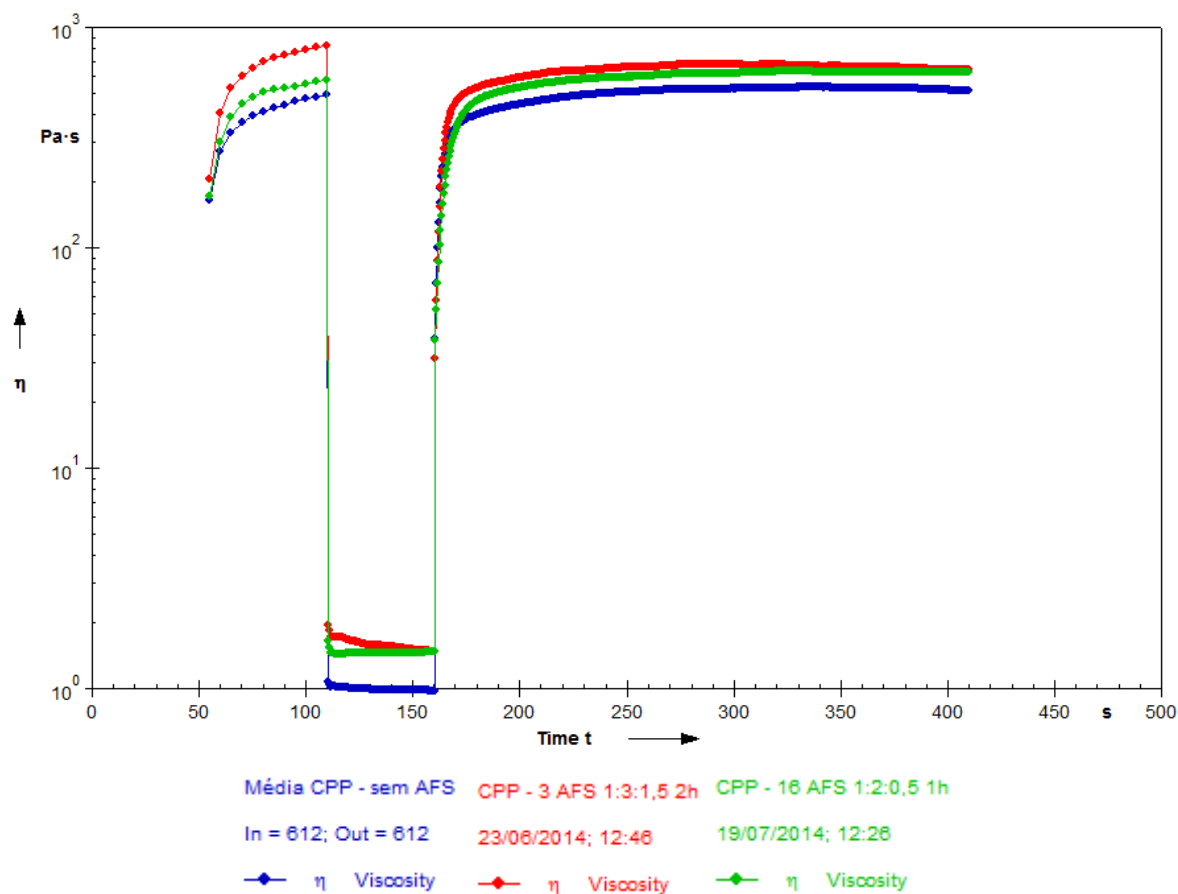


Figura 77 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e AFS 16 (verde).

Novamente, as pastas com as resinas AFS 5 e AFS 12 tiveram uma resposta diferenciada. Esses valores não são totalmente confiáveis pelos mesmos motivos descritos anteriormente, embora os valores tenham sido comparados. A Figura 78 ilustra esse comportamento.

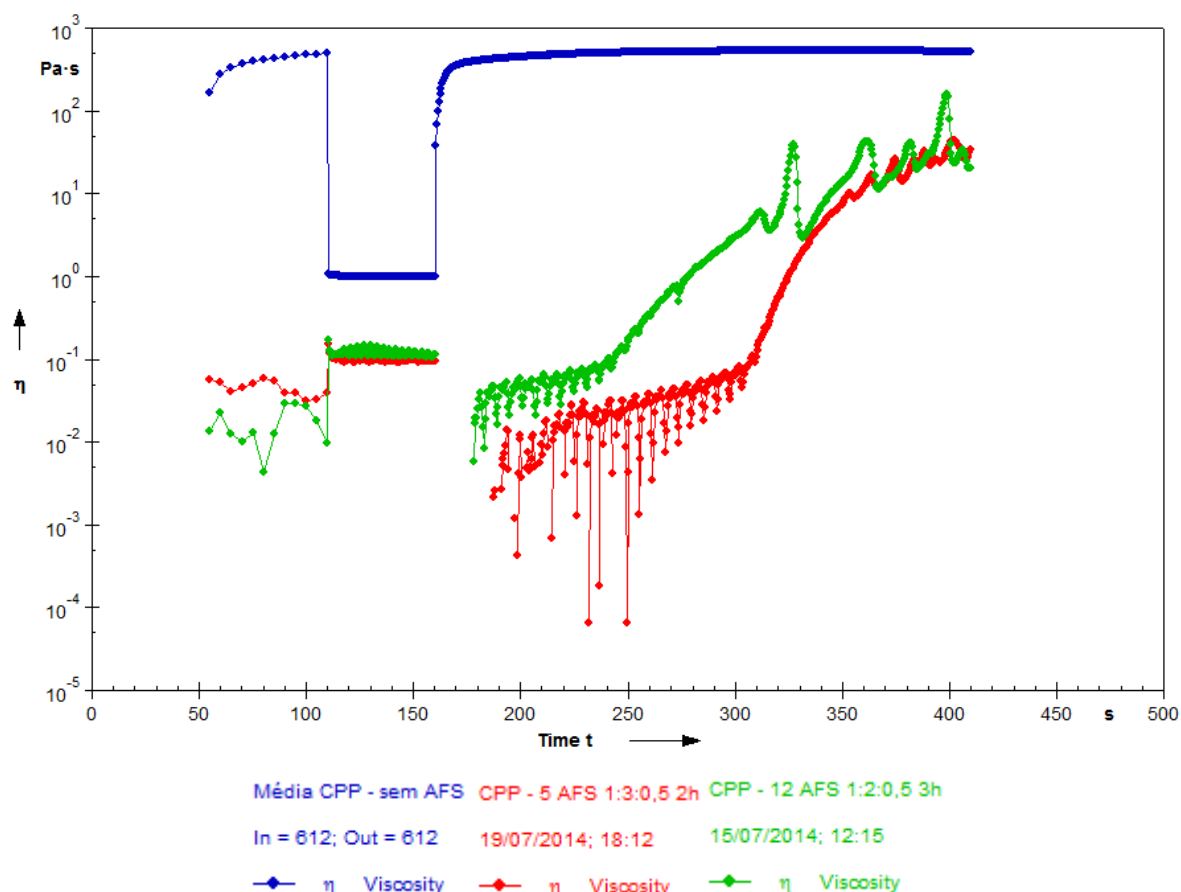


Figura 78 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e AFS 12 (verde).

Segundo Lootens e colaboradores (36), uma dosagem elevada e/ou um superplastificante com fortes propriedades de dispersão garantem um baixo valor de viscosidade. No entanto, podem levar a problemas de sedimentação e, em altas taxas de cisalhamento, *jamming*, a menos que, como mostrado em seu trabalho, os contatos sejam lubrificados.

A partir das curvas obtidas foi possível obter os valores de viscosidade (em Pa.s) nos tempos de 110 segundos (antes da alta taxa de rotação) e 220 segundos (após a taxa de rotação). Também foi possível obter a viscosidade média em alta rotação $\eta_{\text{média}}$ e o tempo para que a pasta de cimento recuperasse 100% da viscosidade inicial.

Tabela 19 - Resultados do ensaio de tixotropia.

Amostra	Formulação			Tempo de reação (h)	Viscosidades (Pa.s)			$t_{100\%}$ (min)
	A	F	S		η_{110s}	$\eta_{média}$	η_{220s} (após 1 min.)	
1	1	1	1,5	2	101	0,385882	99,3	227
2	1	3	1	3	402	0,939588	365	Não recuperou
3	1	3	1,5	2	790	1,279804	536	Não recuperou
4	1	3	1,5	4	295	0,619922	243	Não recuperou
5	1	3	0,5	2	0,0397	0,095404	0,0149	210
6	1	2	1,5	1	208	0,523588	207	222
7	1	2	1	2	149	0,46549	141	250
8	1	1	1	3	279	0,623686	248	387
9	1	2	1	2	250	0,49198	230	271
10	1	2	1,5	3	204	0,540098	200	226
11	1	1	0,5	2	125	0,411157	115	310
12	1	2	0,5	3	0,0097	0,115588	0,5	278
13	1	1	1	1	280	0,689235	260	271
14	1	2	1	2	160	0,376745	142	327
15	1	3	1	1	257	0,544137	234	275
16	1	2	0,5	1	578	1,454706	570	227
17	1	3	0,5	1	290	0,76202	320	190
18	Média das amostras sem aditivo				498	0,983	480	235

É possível observar que todas as pastas são tixotrópicas (exceto as pastas com AFS 5 e 12) embora nos tempos programados as amostras 2, 3 e 4 não tenham recuperado 100% do valor inicial. Quanto mais rápido uma pasta recupera suas propriedades de fluxo, mais tixotrópica ela é. Esse resultado está ilustrado na Figura 79, na qual a recuperação em porcentagem das propriedades de fluxo das pastas de cimento após 60 segundos foi calculada.

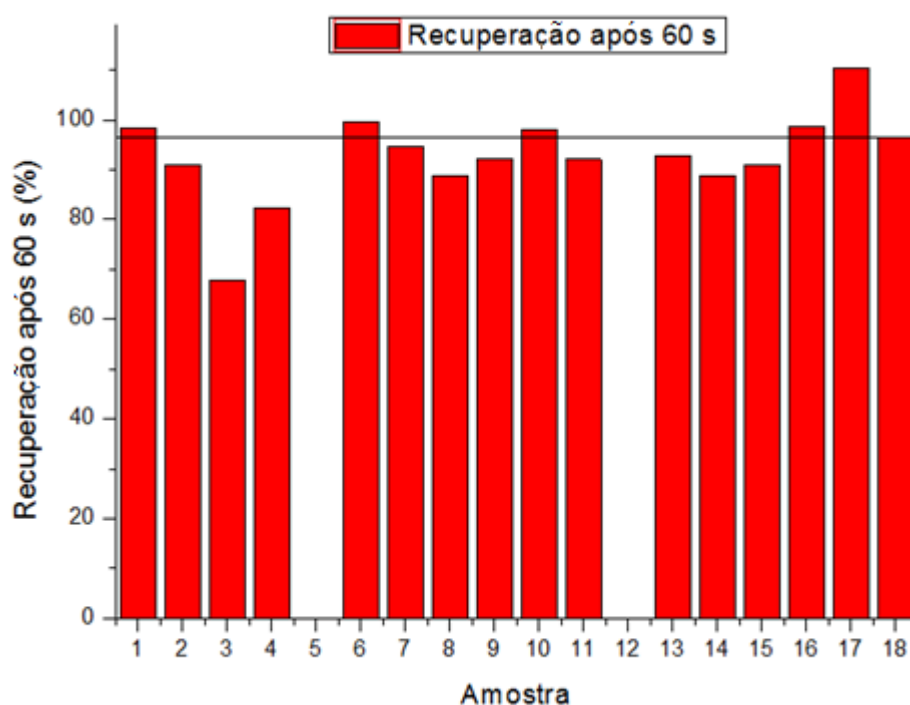


Figura 79 - Recuperação das propriedades de fluxo das pastas de cimento após 60 segundos.

Quanto maior a recuperação, melhor são as propriedades de fluxo, já que em uma cimentação é desejável uma pasta que seja fácil de ser bombeada (baixa viscosidade em altas taxas de cisalhamento) e que possua boa aderência nas paredes do poço depois de cessado o bombeio (alta viscosidade em baixas taxas de cisalhamento). Observa-se que após 60 segundos, as pastas de cimento que mais recuperaram seus valores de fluxo foram as pastas 1, 6, 10, 16 e 17, sendo elas as mais tixotrópicas.

Curva de Fluxo (flow curve)

Por fim foi realizado o quarto ensaio no reômetro, a curva de fluxo. Essa etapa foi dividida em três intervalos:

- Primeiro intervalo: variou-se crescentemente a taxa de cisalhamento de 0 a 200 s^{-1} em função da tensão,
- Segundo intervalo: conservou-se a taxa de cisalhamento em 200 s^{-1} por aproximadamente 1 minuto,
- Terceiro intervalo: variou-se decrescentemente a taxa de cisalhamento de 200 a 0 s^{-1} em função da tensão.

Um resultado de tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para a média das pastas sem aditivo (azul) e pasta com AFS 1 (vermelho) está ilustrado na Figura 80. Os demais resultados encontram-se no anexo V.

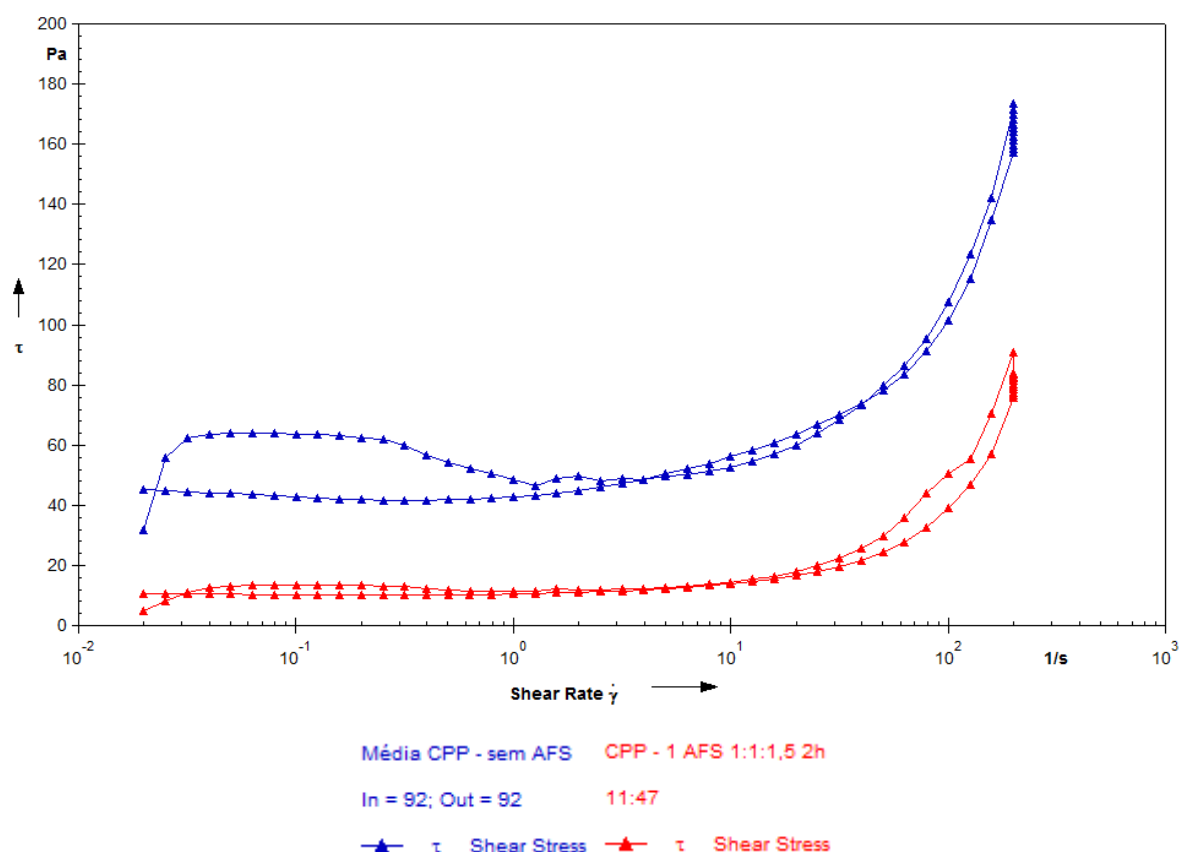


Figura 80 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul) e com aditivo AFS 1 (vermelho).

Com o resultado encontrado foi possível obter também curvas de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Um resultado exemplo está ilustrado na Figura 81, enquanto os demais resultados encontram-se no Anexo V.

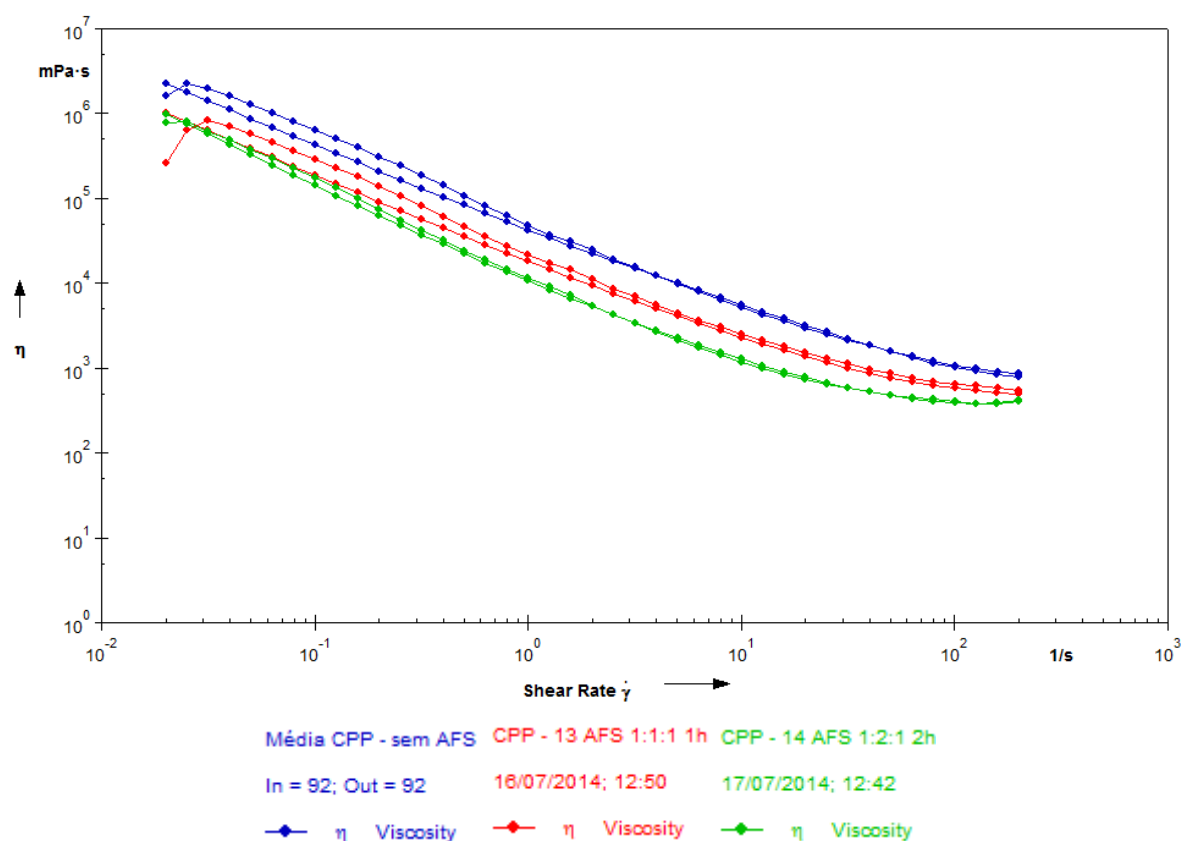


Figura 81 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho) e AFS 14 (verde).

Pode ser observado nas figuras do anexo que para todas as pastas, exceto AFS 3 e AFS 16 novamente, houve uma redução na viscosidade ao longo de todo ensaio. Para as pastas com as amostras 3 e 16 (Figura 82) houve um ligeiro incremento na tensão e viscosidade, que pode ter ocorrido em um intervalo onde as reações de hidratação do cimento predominaram mais do que nas outras amostras (**107; 108; 109**). Isso pode ser evidenciado pelo tempo de pega da Tabela 16 na qual os valores de tempo para as pastas com AFS 3 e 16 (432 e 556 min. respectivamente) se aproximaram muito das pastas sem aditivo (408 min).

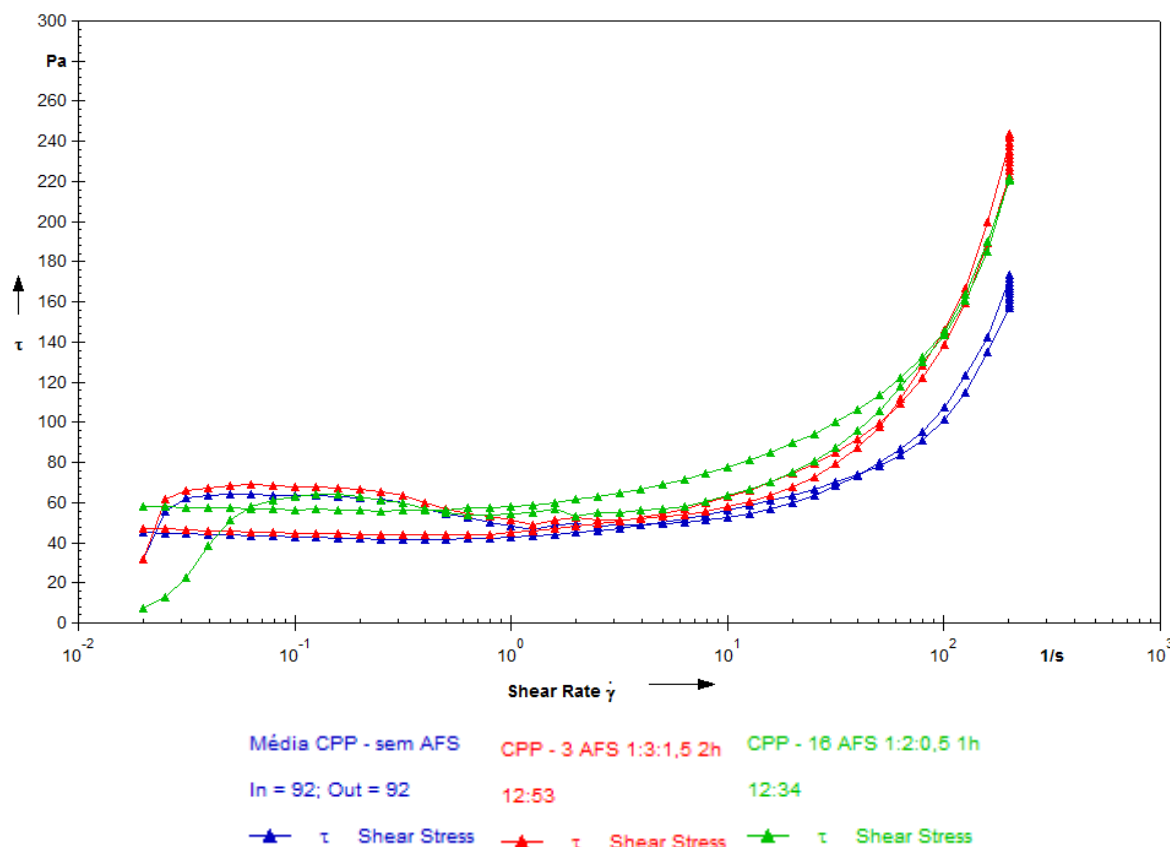


Figura 82 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e AFS 16 (verde).

Dos resultados encontrados é possível obter diretamente a tensão de escoamento em modo rotacional $\tau_{rot.}$ e área de histerese para cada uma das pastas de cimento. Como visto na revisão bibliográfica, podemos considerar as pastas de cimento como sendo um fluido de Bingham (47) e, sendo assim, calcular os valores de viscosidade plástica de Bingham e tensão de escoamento de Bingham ($\tau_{bing.}$) a partir de uma regressão linear do terceiro intervalo deste ensaio. Todos esses valores estão representados na Tabela 20, inclusive os valores de R^2 do modelo (qualidade estatística do ajuste).

Tabela 20 - Resultados obtidos no ensaio de curva de fluxo.

Amostra	Formulação			Tempo (h)	Curva de fluxo				
	A	F	S		τ_{rot} (Pa)	Área histerese (Pa/s)	$\tau_{bing.}$ (Pa)	Visc.Plástica Bing (Pa.s)	R^2
1	1	1	1,5	2	13,6	1779	10,81	0,29	0,9874
2	1	3	1	3	39,5	-13	40,09	0,63	0,9990
3	1	3	1,5	2	72,0	6488	45,36	0,70	0,9985
4	1	3	1,5	4	29,7	2534	18,32	0,36	0,9994
5	1	3	0,5	2	*	*	*	*	*
6	1	2	1,5	1	24,0	632	16,25	0,31	0,9985
7	1	2	1	2	17,0	940	12,92	0,32	0,9916
8	1	1	1	3	28,7	1023	18,81	0,35	0,9989
9	1	2	1	2	29,5	712	14,97	0,33	0,9939
10	1	2	1,5	3	24,3	1224	16,56	0,33	0,9989
11	1	1	0,5	2	14,9	611	9,80	0,32	0,9909
12	1	2	0,5	3	*	*	*	*	*
13	1	1	1	1	29,1	1487	19,28	0,39	0,9998
14	1	2	1	2	20,1	193	9,41	0,31	0,9790
15	1	3	1	1	32,6	1846	14,88	0,37	0,9962
16	1	2	0,5	1	64,3	-1039	72,55	0,75	0,9960
17	1	3	0,5	1	35,5	1465	29,84	0,40	0,9991
18	Média das amostras sem aditivo				36,9	1019	51,95	0,52	0,9974

Com os dados obtidos foi possível comparar os valores de tensão de escoamento provenientes dos três diferentes métodos: o primeiro pelo ensaio oscilatório de varredura de amplitude ($\tau_{osc.}$), o segundo pelo ensaio rotacional de curva de fluxo ($\tau_{rot.}$) e o terceiro pela regressão linear da curva de fluxo ($\tau_{bing.}$). Essa comparação está ilustrada na Figura 83.

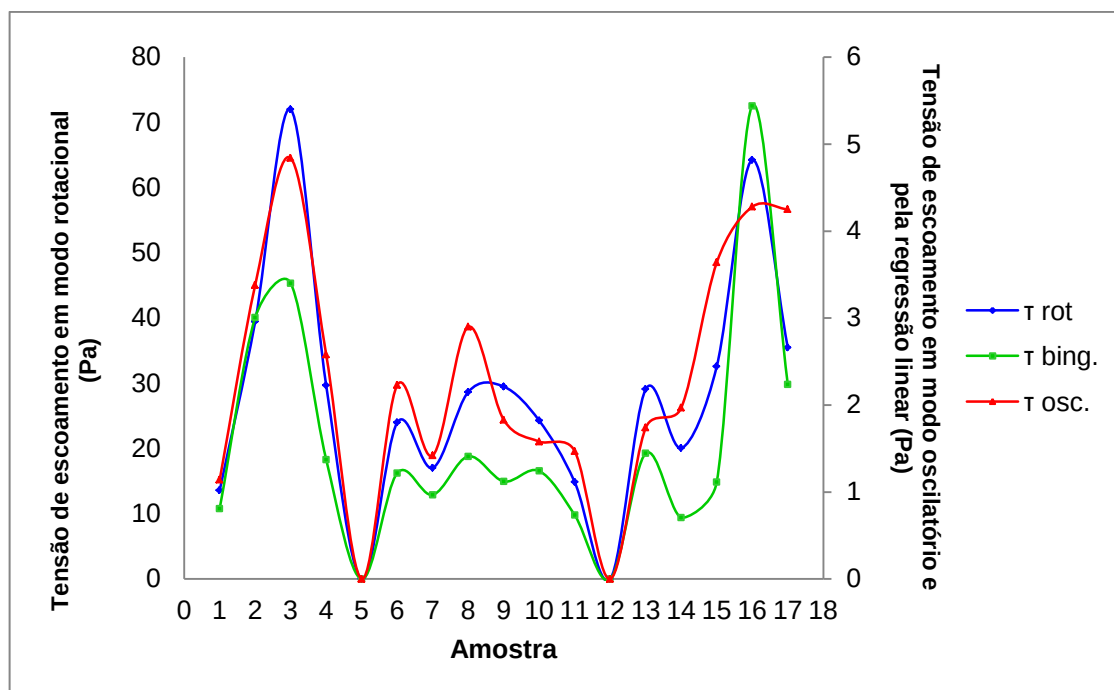


Figura 83 - Comparação entre os três tipos de tensão de escoamento para as diferentes pastas de cimento.

Observa-se um mesmo padrão e tendência para todas as amostras, o que era esperado. Também é possível comparar os resultados obtidos com o ensaio de mini abatimento (média da altura h), representado na Figura 84.

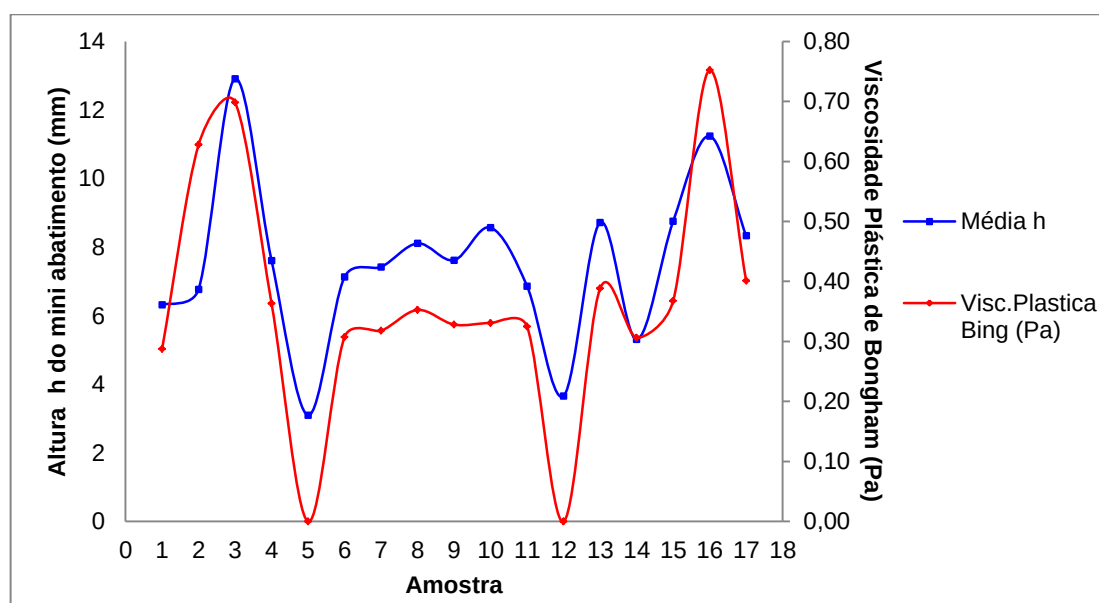


Figura 84 - Comparação entre as curvas de viscosidade plástica de Bingham (Pa) e média da altura (h) do ensaio de mini abatimento.

Como visto em todos os outros ensaios, quanto maior o efeito de dispersão do aditivo, menor é sua viscosidade e conseqüentemente menor a média da altura (h) da pasta de cimento (maior o diâmetro do espalhamento d).

Embora valores maiores de espalhamento indiquem maior poder dispersante do aditivo, as pastas com a resina 5 e 12 apresentaram efeito tão pronunciado, ultrapassando seu valor de saturação, que houve uma diminuição da tensão de escoamento nas pastas, causando também segregação das partículas de cimento mostrados nos ensaios de mini espalhamento, mini abatimento e *Fluido Livre*. Por essa razão a análise de qual é o melhor aditivo nesta situação não é algo trivial e simples, sendo analisada no próximo tópico.

4.2.6 Desirability

Para a obtenção de um modelo significativo é necessário avaliar o coeficiente de determinação (R^2) representando o percentual de variância explicada pelo modelo. Também é importante avaliar a falta de ajuste (*lack of fit*), que é uma indicação da falha para um modelo e representa os dados experimentais dos pontos que não estão incluídos na regressão ou variações nos modelos que não podem ser contabilizadas pelo erro aleatório. Já o F-value e p-value são usados para medir a significância dos coeficientes do modelo, sendo mais significativo à medida que o F-value torna-se maior e P-value torna-se menor (3; 62).

Svermova e colaboradores (110) elaboraram um DOE com design fatorial em misturas de argamassas para avaliar os efeitos combinados da razão água/cimento, dosagem de superplastificante (SP), dosagem de agente de viscosidade (VA) e proporção de cimento substituída por calcário. As respostas avaliadas foram espalhamento, MFV, coesão, viscosidade plástica, tensão de escoamento e resistência à compressão (7 dias e 28 dias).

Por conta da adição de agentes de viscosidade, usados para reforçar a coesão e estabilidade de sistemas à base de cimento, os valores de MFV não apresentaram resultados conclusivos já que muitas amostras não fluíram.

O aumento da razão água/cimento e dosagem de superplastificante influenciam fortemente nas respostas estudadas, aumentando espalhamento, diminuindo a coesão, viscosidade plástica e a resistência à compressão. A dosagem de agente de viscosidade diminuiu o espalhamento, aumentou a coesão e a viscosidade enquanto a resistência a compressão não foi alterada. A substituição do cimento pela calcita aumentou o espalhamento, enquanto a coesão, tensão de escoamento, viscosidade plástica e resistência a compressão diminuíram. Os modelos matemáticos para essas condições descrevem bem o sistema e podem ser utilizados, segundo os autores, para prever o comportamento reológico de outros substituintes do cimento.

Para o presente trabalho, foi utilizado o software estatístico Minitab para avaliar as respostas encontradas a partir do DOE gerado. Foram determinados os coeficientes do modelo usando a análise de regressão multi-linear e foi assumido que os dados e os erros são distribuídos normalmente.

Nem todas as propriedades foram escolhidas como saídas da análise, pois a quantidade enorme de ensaios e respostas apenas dificulta a análise do resultado final. Ainda, algumas propriedades como tensão de escoamento, por exemplo, foram obtidas por três métodos diferentes, sendo que a tendência é a mesma em todas as pastas de cimento,

não havendo necessidade de serem colocados os três resultados como saída. A resposta tempo de pega não foi levada em consideração por não ter função primária (dispersante), podendo ser controlada pela adição de outros aditivos.

Também é necessário ressaltar que as medidas provenientes dos ensaios reológicos das pastas com AFS 5 e 12 foram descartadas das análises sendo consideradas *outliers*.

A Equação (22) pode ser utilizada para fazer previsões sobre a resposta e os coeficientes encontrados para cada resposta no modelo quadrático completo podem ser nela representados, onde F é o número de mols do formaldeído, S o número de mols de sulfito e T o tempo, em horas, de reação e C o coeficiente de cada termo.

$$\begin{aligned} \text{Resposta} = & \text{Constante} + C1.F + C2.S + C3.T + C4.F.F + C5.S.S + C6.T.T \\ & + C7.F.S + C8.F.T + C9.S.T \end{aligned} \quad (22)$$

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para as respostas Funil de Marsh (MFV), *Fluido Livre* (FF), Média D, Média H, tensão de escoamento em modo rotacional (τ_{rot}), tensão de escoamento pela regressão linear da curva de fluxo (τ_{bing}), tempo para recuperar 100% da viscosidade (tixotropia), Viscosidade plástica de Bingham ($\eta_{\text{Bing.}}$) estão representados na Tabela 21 e na Tabela 22. Foi considerada significância de 5% (p-value < 0,05) para a análise de cada uma das respostas.

Como os experimentos não possuem muitas réplicas, o p-value não tem tanto peso na análise dos resultados embora não possa ser simplifcadamente descartado.

Tabela 21 - Análise de variância (ANOVA) para as respostas MFV, FF, Média D e Média H.

Termo	Respostas											
	MFV			FF			Média D			Média H		
	Coef.	F-Value	P-Value	Coef.	F-Value	P-Value	Coef.	F-Value	P-Value	Coef.	F-Value	P-Value
Cte.	1699,73		0,259	-23,78		0,890	-69,10		0,544	78,37		0,126
F	214,44	2,34	0,157	16,93	0,22	0,651	18,27	0,61	0,461	-12,05	1,52	0,257
S	-501,69	1,72	0,219	-92,92	0,26	0,626	14,60	0,01	0,906	-48,58	0,95	0,361
T	-148,75	5,07	0,048	22,53	2,66	0,147	15,40	2,91	0,132	-4,06	1,16	0,317
F*F	-56,74	2,52	0,144	1,46	0,17	0,694	0,47	0,04	0,845	0,26	0,07	0,796
S*S	104,21	0,53	0,483	85,84	2,25	0,177	36,65	0,96	0,361	-2,82	0,03	0,862
T*T	0	-	-	-0,37	0,09	0,769	0,01	0,00	0,985	-0,11	0,11	0,744
F*S	0	-	-	-24,13	3,41	0,107	-18,26	4,56	0,070	9,03	6,43	0,039
F*T	0	-	-	2,07	1,03	0,344	1,22	0,83	0,394	-0,64	1,32	0,288
S*T	154,79	4,56	0,058	-16,14	3,80	0,092	-11,91	4,83	0,064	4,60	4,14	0,081
Lack of fit		2760,30	0,000		401,84	0,002		11,260	0,084		2,77	0,286
R ²	52,17			73,16			74,42			71,14		
S	70,73			7,06			4,62			1,92		

*Significancia a 5% (p<0,05).

Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA) para as respostas MFV, FF, Média D e Média H.

Termo	Respostas											
	T _{trot}			T _{bing}			Tempo recuperar 100%			Visc.Plástica Bing.		
	Coef.	F-Value	P-Value	Coef.	F-Value	P-Value	Coef.	F-Value	P-Value	Coef.	F-Value	P-Value
Cte.	487,34		0,365	464,96		0,435	-1416,11		0,284	4,42		0,389
F	-83,41	0,50	0,509	-3,75	0,00	0,978	-122,08	0,18	0,691	-0,69	0,37	0,569
S	-349,14	0,38	0,564	-507,30	0,64	0,459	2170,15	4,59	0,099	-3,56	0,43	0,541
T	-14,88	0,08	0,788	-15,43	0,07	0,803	141,21	1,20	0,334	0,01	0,00	0,984
F*F	3,96	0,12	0,747	-1,482	0,01	0,914	6,87	0,10	0,769	0,04	0,11	0,751
S*S	20,68	0,01	0,927	136,46	0,32	0,595	-811,40	8,02	0,047	0,75	0,13	0,730
T*T	-2,20	0,29	0,613	-1,14	0,06	0,812	1,46	0,03	0,863	-0,03	0,42	0,545
F*S	41,61	0,83	0,405	4,41	0,01	0,935	103,63	1,48	0,290	0,18	0,17	0,697
F*T	-0,27	0,00	0,967	3,05	0,18	0,687	-21,73	2,35	0,200	0,04	0,37	0,567
S*T	23,44	0,34	0,585	9,05	0,04	0,849	38,21	0,98	0,378	0,07	0,03	0,866
<i>Lack of fit</i>		16,26	0,058		112,80	0,009		0,17	0,856		551,50	0,002
R ²	44,45			35,58			89,75			38,02		
S	20,71			23,19			30,43			0,18		

*Significância a 5% (p<0,05).

Devido ao experimento ser de natureza química, os fatores de interação de todas as respostas devem ser destacados (F*S, F*T e S*T). Além disso, devem ser consideradas as variáveis de processo para a realização de cada experimento, como por exemplo, o tempo dos ensaios após o início do preparo de cada pasta, entre outros fatores, causando uma interferência nas análises.

Pode ser visto a partir da Tabela 21 que a resposta MFV possui um valor mediano de R² embora apresente bons valores para a falta de ajuste (P-value do *lack of fit* menor que 0,05). A Figura 85 ilustra como as superfícies se comportam de acordo com cada uma das variáveis.

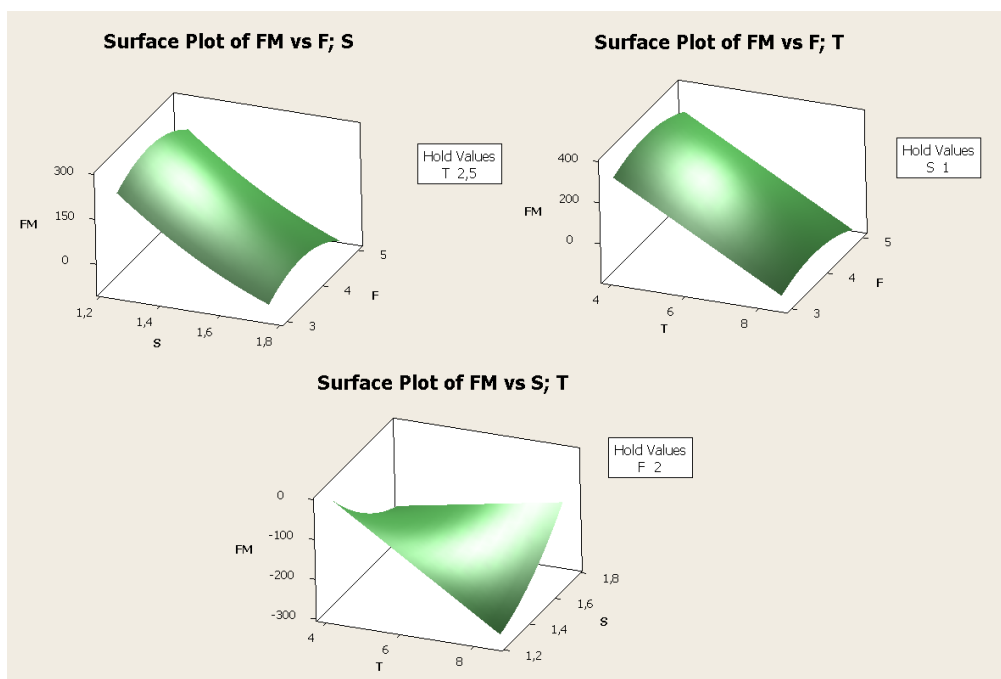


Figura 85 - Superfície de resposta para MFV.

Para FF, observamos um bom valor de R^2 (73,16%) e uma falta de ajuste que pode ser considerada não significativa (P value do *lack of fit* igual a 0,002), indicando que o modelo possui um bom ajuste. A Figura 86 ilustra como as superfícies se comportam de acordo com cada uma das variáveis.

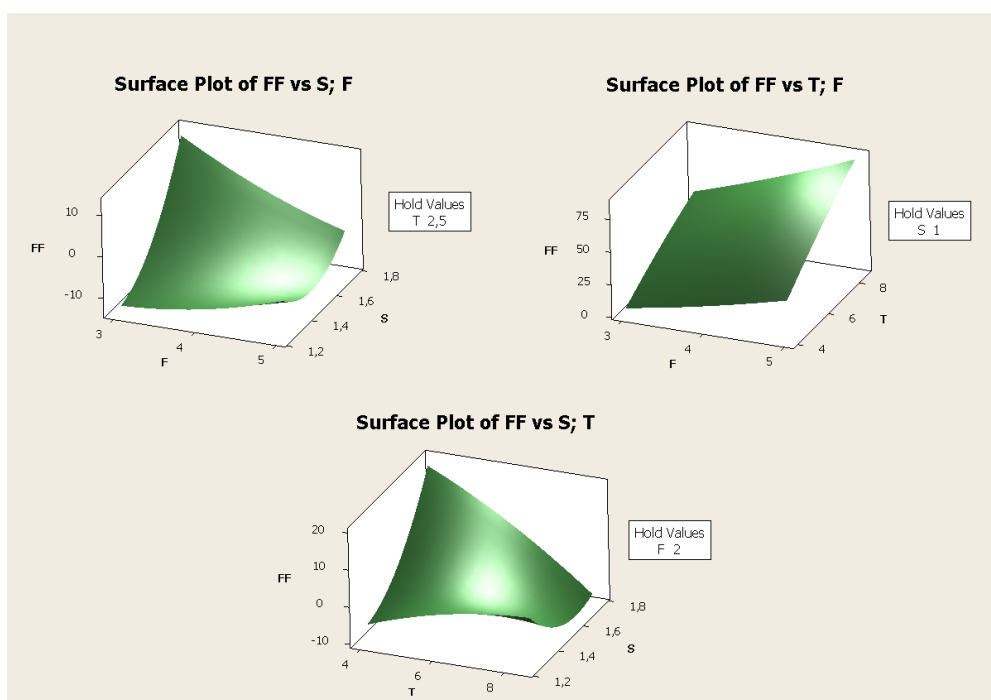


Figura 86 - Superfície de resposta para FF.

Na resposta média D observamos um bom valor para R^2 (74,42%) e um valor muito baixo para falta de ajuste (P-value do *lack of fit* um pouco maior que 0,05), também indicando um modelo bem ajustado. A Figura 87 ilustra como as superfícies se comportam de acordo com cada uma das variáveis.

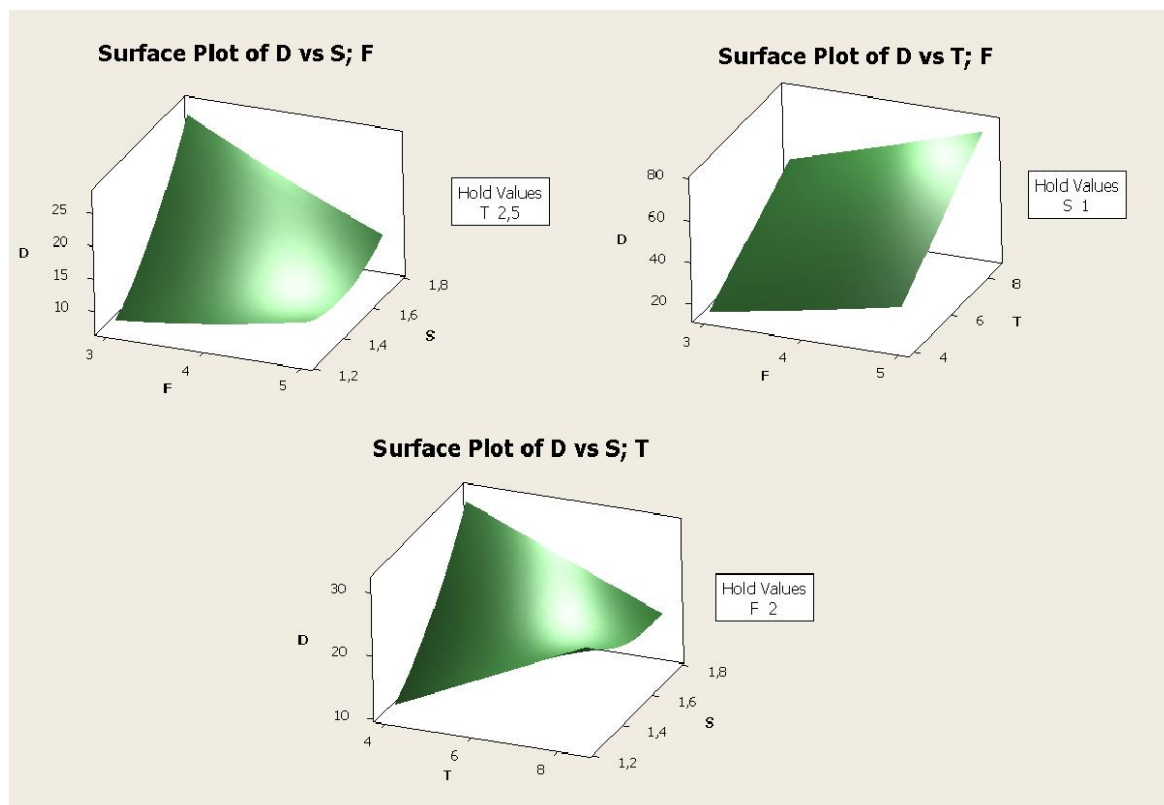


Figura 87 - Superfície de resposta para média D.

Já a média H embora possua um bom valor para R^2 (71,14%), possui uma falta de ajuste que pode ser considerada significativa, visto que o P-value do *lack of fit* possui um valor de aproximadamente 0,29, embora não o exclua como um modelo bem ajustado. A Figura 88 ilustra como as superfícies se comportam de acordo com cada uma das variáveis.

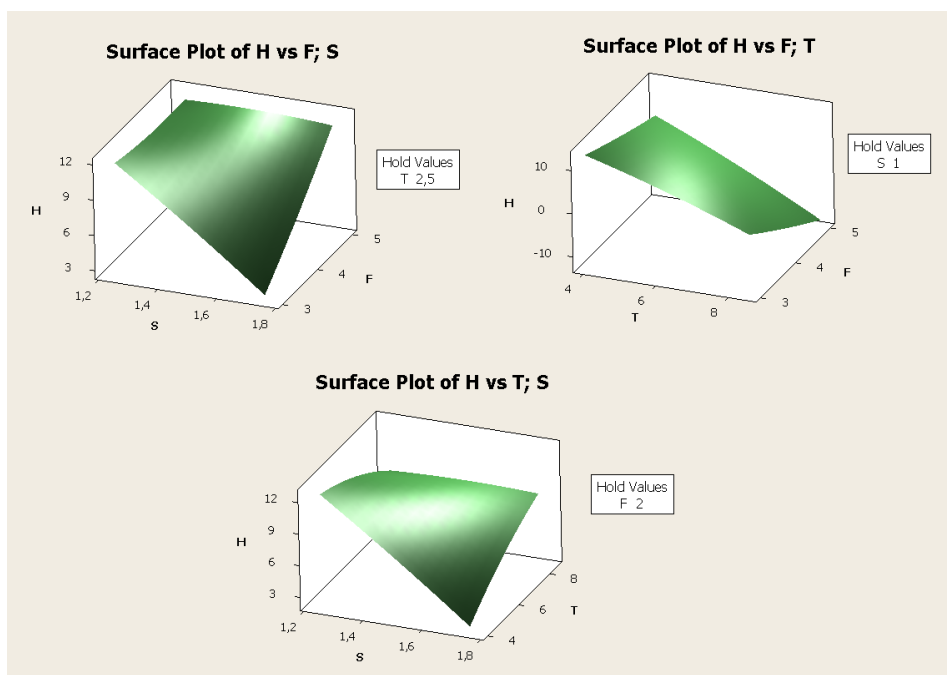


Figura 88 - Superfície de resposta para média H.

Pela Tabela 22 podemos observar para ambas as respostas $\tau_{rot.}$, τ_{bing} e η_{bing} , valores baixos de R^2 , embora apresentem ótimos valores para a falta de ajuste (P-value do *lack of fit* de 0,058; 0,009 e 0,002 respectivamente). As Figuras 87, 88 e 89 ilustram como as superfícies se comportam de acordo com cada uma das variáveis.

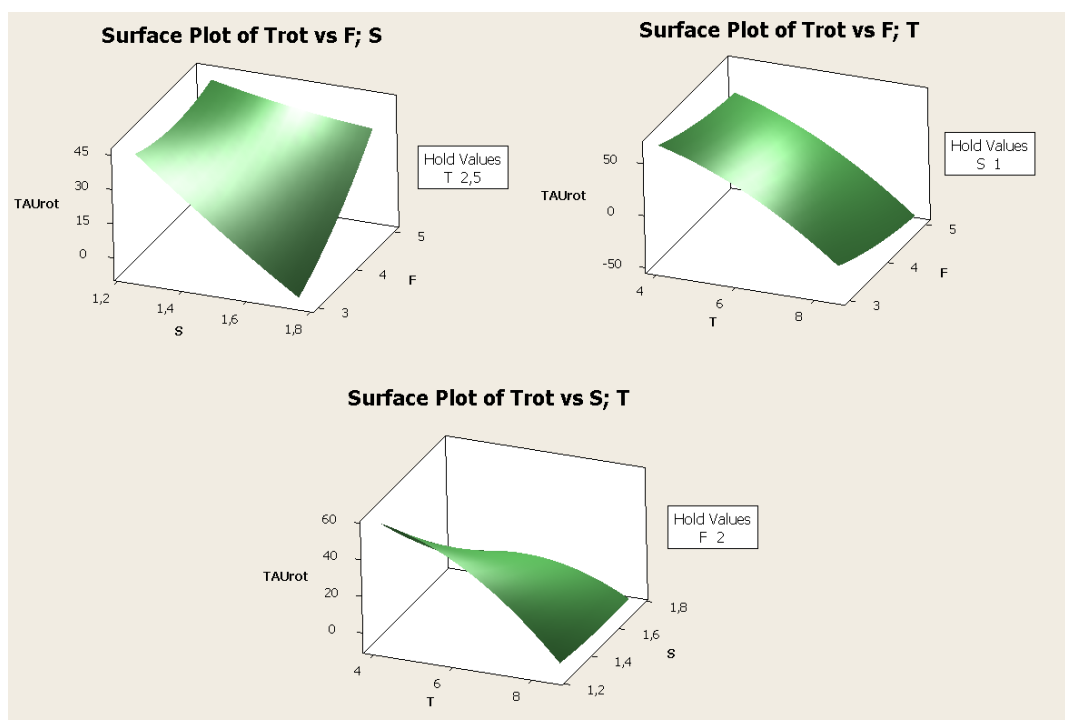


Figura 89 - Superfície de resposta para $\tau_{rot.}$

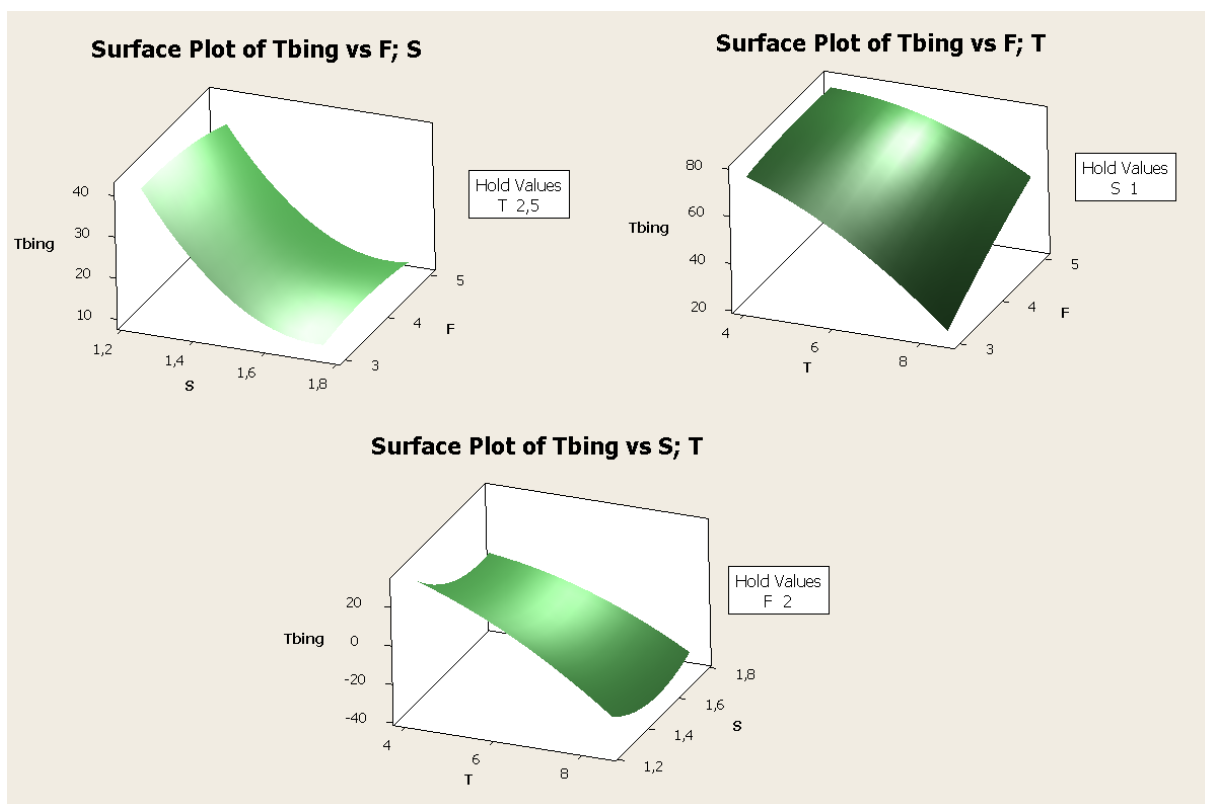


Figura 90 - Superfície de resposta para $\tau_{Bing.}$

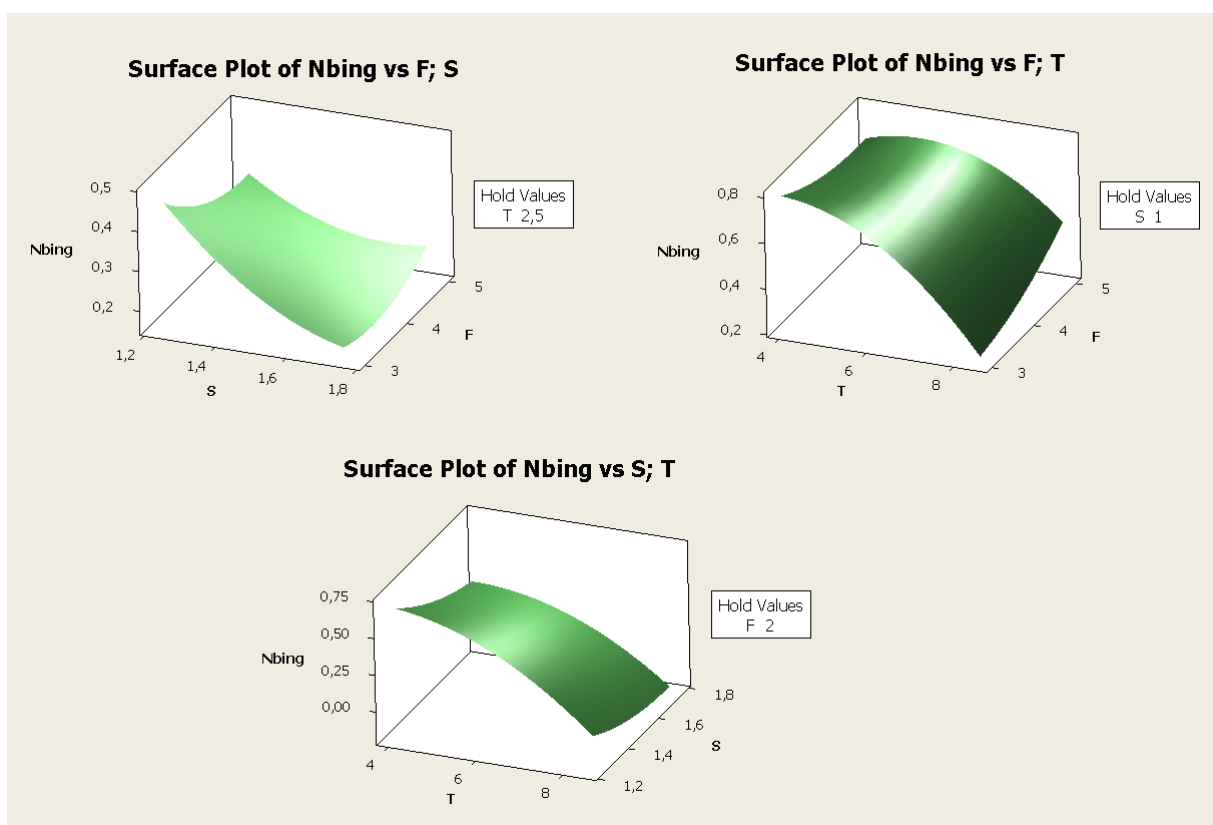


Figura 91 - Superfície de resposta para $\eta_{Bing.}$

Para a propriedade referente à tixotropia, tempo para recuperar 100% da viscosidade, os valores de R^2 mostram um ótimo ajuste para o modelo (89,75%) embora possua uma falta de ajuste bem significativa (P-value do *lack of fit* de 0,856). Esse valor de falta de ajuste na tixotropia pode ser explicado pela menor quantidade de dados, já que os pontos 5 e 12 não foram incluídos nas análises reológicas e excepcionalmente para esse ensaio, os pontos 2 e 3 precisaram ser colocados como *outliers*, já que não recuperaram 100% do valor inicial de viscosidade. Com isso, a falta de ajuste indica que pontos não estão incluídos na regressão. A Figura 92 ilustra como as superfícies se comportam.

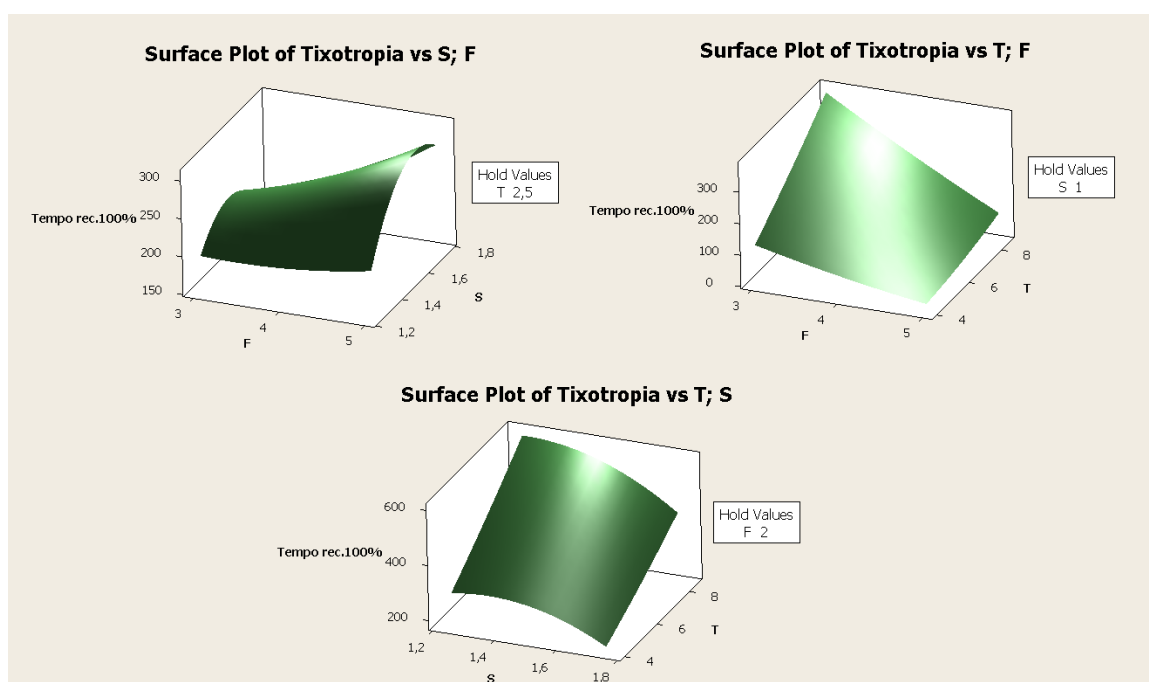


Figura 92 - Superfície de resposta para tixotropia (tempo para recuperar 100% da viscosidade).

Com as análises realizadas no Minitab, foi possível então utilizar a ferramenta otimizadora de respostas através do *desirability*. Para isso, as configurações de cada uma das respostas foram escolhidas com intuito de delimitar os limites de cada fator e consequentemente gerar um valor ótimo.

Devido ao sistema complexo de 3 variáveis e 8 respostas diferentes, o peso escolhido para todas as propriedades foi o valor de 0,1 com intuito de possibilitar intervalos de tolerância ao invés do valor pontual do alvo (Peso 10). Os parâmetros usados para a otimização encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23 - Configuração para o otimizador de respostas do MiniTab.

	Objetivo	Menor Valor	Alvo	Maior Valor	Peso
MFV (seg.)	Alvo	7	8	30	0,1
FF (%)	Minimizar	-	1,5	3,2	0,1
Média D (cm)	Alvo	16	19	22	0,1
Média H (mm)	Alvo	6	8,5	10	0,1
$\tau_{Rot.}$ (Pa)	Maximizar	20	30	-	0,1
$\tau_{Bing.}$ (Pa)	Maximizar	14	18	-	0,1
Tempo para recuperar 100% (min.)	Minimizar	-	230	300	0,1
$\eta_{Bing.}$ (Pa.s)	Minimizar	-	0,4	0,7	0,1

O resultado para otimização está ilustrado na Figura 93, a qual contém o valor de *desirability* para cada uma das respostas, o valor *desirability* para o sistema, bem como o valor otimizado encontrado para cada uma das propriedades. Esse resultado também se encontra na Tabela 24.

Tabela 24 - Resultado da otimização utilizando a função *desirability*.

	Valor aproximado	<i>Desirability</i>
MFV (seg.)	7,999	0,99986
FF (%)	0,653	1,00000
Média D (cm)	19,108	0,99634
Média H (mm)	8,507	0,99955
$\tau_{Rot.}$ (Pa)	36,892	1,00000
$\tau_{Bing.}$ (Pa)	27,466	1,00000
Tempo para recuperar 100% (min.)	185,916	1,00000
$\eta_{Bing.}$ (Pa)	0,455	0,97996
<i>Desirability</i> da otimização		0,99694

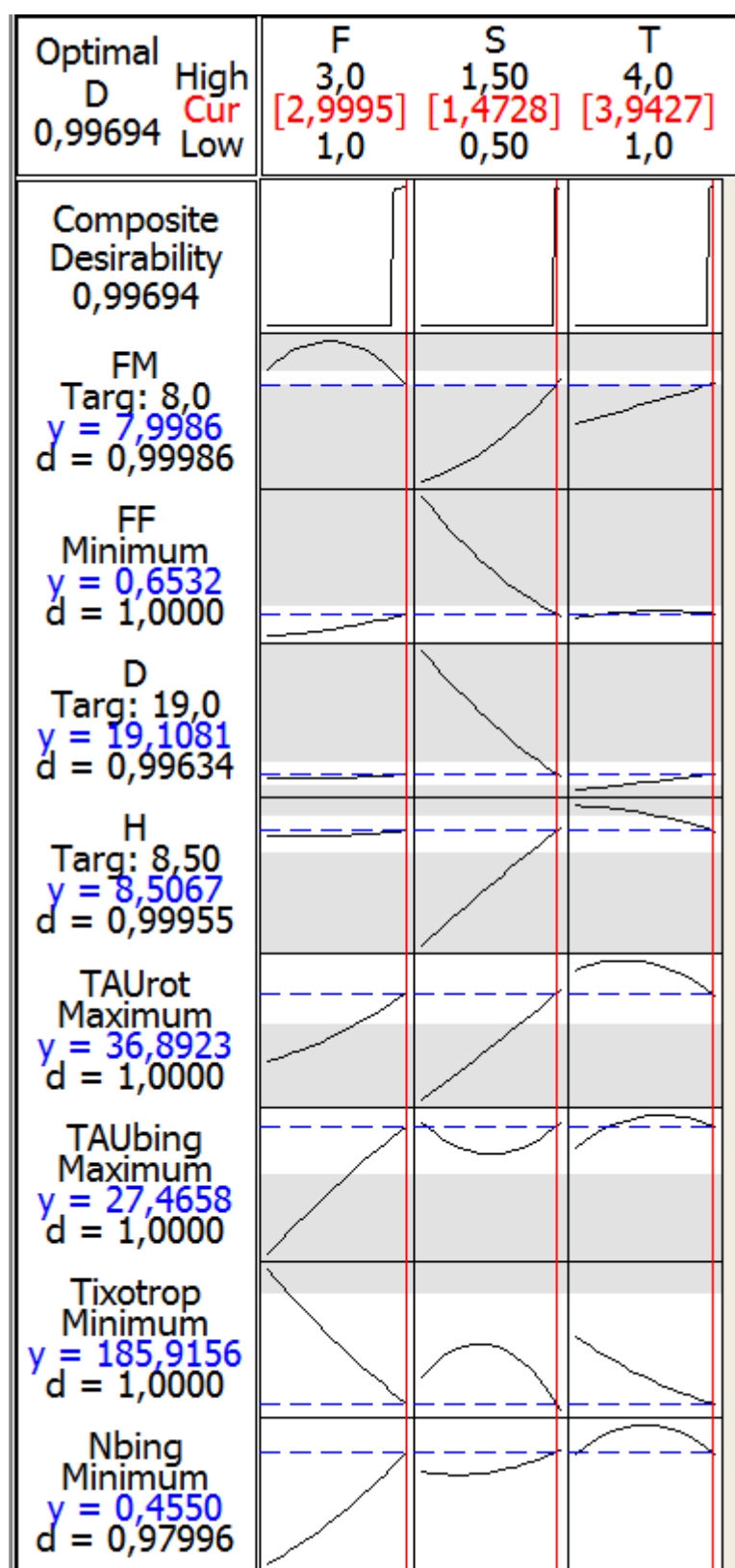


Figura 93 - Resultado da otimização utilizando a função *desirability*.

É possível observar que para essas condições de contorno, para essa quantidade de aditivo (1% em massa) e para essas respostas escolhidas, foi encontrado um valor ótimo

A:F:S de 1:3:1,47 com 3,94 horas de tempo de reação. Os valores encontrados para *desirability* foram bem próximos de 1, representando um valor altamente desejável, isto é, e mostrando uma resposta ideal (63; 61; 62).

Embora Plank e seu grupo de pesquisa (66; 44; 76; 45; 39; 68) sempre utilizem a proporção 1:3:0,5 com 1 hora de reação em seus trabalhos com cimentação de poços de petróleo, outros trabalhos indicam que outras proporções da resina podem ser mais efetivos.

Em um estudo sobre AFS para aplicação em concreto de alto desempenho, Pei e colaboradores investigaram os fatores que afetam as propriedades da resina e as condições ótimas de síntese (111). Os autores variaram a proporção molar de acetona:formaldeído de 1:0,5 a 1:2, a proporção acetona:sulfito variou de 1:0,5 a 1:2 enquanto o tempo de reação variou de 2, 4, 6, 8 e 10 horas. O efeito da razão molar de formaldeído foi estudado pela solubilidade em água das resinas e foi encontrado que a mesma possui boa solubilidade em água se a quantidade de formaldeído for menor que 2. Se $F \leq 2$, é garantido que a resina possuirá cadeias poliméricas lineares e boa solubilidade em água. Para assegurar que o polímero terá peso molecular suficientemente elevado e boa solubilidade em água, o número de mols de formaldeído escolhido pelos pesquisadores foi 2.

Quanto ao número de grupos sulfonato por unidades da polimérica, segundo os autores, a resina deve ter um número adequado de grupos visto que existe uma dependência na relação de redução de água. Verifica-se que quando a razão molar de sulfito de sódio é de 1, a resina tem uma taxa de redução máxima de água.

Por fim, o tempo de reação de condensação mostrou uma grande influência sobre o peso molecular das resinas sintetizadas e consequentemente na sua eficiência como superplastificante. Os autores consideraram o tempo de reação ótimo como sendo de 4 horas.

Li et al. e estudaram a influência da resina AFS nas propriedades reológicas de suspensões água-carvão (112). Os autores variaram o grau de sulfonação controlando a dosagem de sulfito de sódio (para um tempo de reação de 3 horas) e foi verificado que à medida que o grau sulfonação da resina aumenta (maior a quantidade de sulfito), a força e a capacidade de adsorção da resina e as partículas de cimento melhoram, levando a melhores propriedades dispersantes.

Zhou e colaboradores também estudaram a síntese da resina AFS aplicada como dispersante em suspensões água-carvão (74). Foi verificado que a viscosidade inerente das suspensões diminui com o aumento da quantidade de sulfito de sódio para um tempo de reação estipulado de 3 horas. O estudo reológico mostrou que a menor quantidade de AFS favorece o padrão de fluxo das lamelas, embora a viscosidade seja maior, enquanto uma quantidade excessiva de resina faz com que ocorra um aumento de viscosidade com

características dilatantes. Por isso uma adição adequada da quantidade de resina é fundamental para o desempenho dispersante.

Zhu et al. verificaram a influência da quantidade de formaldeído na síntese da resina AFS nas propriedades reológicas de suspensões água-carvão (77). Para as condições fixas de quantidade molar de sulfito de sódio e tempo de reação de 3 a 4 horas foi encontrado um valor ótimo de acetona e formaldeído de 1:2,2.

Esses resultados estão coerentes com os encontrados na otimização deste trabalho, lembrando que as amostras 5 (1:3:0,5 com 2 horas de reação) e 12 (1:2:0,5 com 3 horas de reação) não tiveram bom desempenho nessas condições embora possam ser mais efetivas em menores concentrações de aditivo. Essa comparação não pode ser efetuada com o resultado obtido nessa otimização visto que os parâmetros e condições de contorno não são iguais.

Não foi possível testar essa formulação após a conclusão do trabalho, sendo deixada como sugestão para trabalhos e estudos futuros.

Capítulo 5

5. Conclusão

5.1. Considerações finais

A partir de todos os resultados encontrados neste trabalho, é possível afirmar que a estequiometria e o tempo de reação influenciam muito nas respostas estudadas, funcionando, neste caso, tanto como dispersantes quanto retardante das pastas de cimento.

Para o ensaio de MFV, observa-se uma redução de mais 95% nos valores de MFV quando comparados com as amostras sem aditivo (exceto para as amostras 16 e 17), evidenciando que com a presença do aditivo há uma redução na viscosidade, diminuindo o valor de MFV.

Esse efeito dispersivo também fica evidente no ensaio de mini abatimento, mini espalhamento e reologia, onde todas as amostras apresentaram efeito dispersivo intenso na proporção de 1% em massa. Embora valores maiores de espalhamento e valores menores de viscosidade indiquem maior poder dispersante do aditivo, foi observado um efeito negativo nas pastas de cimento com as amostras 5 (1:3:0,5 por 2 horas) e 12 (1:2:0,5 por 3 horas), nas quais o efeito foi tão pronunciado que houve uma diminuição da tensão de escoamento nas pastas causando também segregação das partículas de cimento, como pode ser evidenciado pelo ensaio de *Fluido Livre*. Nesses casos foi ultrapassado o valor de saturação de aditivo, resultando em uma pasta de cimento não adequada para o trabalho.

Em relação ao tempo de pega, o aditivo se mostrou como um retardador, aumentando o tempo de pega de todas as pastas estudadas em comparação com aquelas sem nenhum aditivo.

Por fim, os resultados da otimização mostraram uma formulação ótima para A:F:S de 1:3:1,5 com 4 horas de tempo de reação. Foi encontrado um valor de *desirability* 0,96 para a solução geral, mostrando que o modelo de otimização foi bem atendido e altamente “desejável” já que seu valor varia de 0 (pouco desejável) até 1 (altamente desejável).

5.2. Sugestões Para Estudos Futuros

Como recomendação para trabalhos e estudos futuros tem-se as seguintes sugestões:

- A consideração de outros estudos em mais baixas concentrações para avaliar os reais efeitos das resinas AFS 5 e AFS 12.
- Realizar ensaios com os mesmos parâmetros, porém com água salgada visto que os inventores da resina AFS alegam que a mesma funciona bem em ambientes salinos.
- Comprovar a otimização realizando testes com o ponto encontrado.

Capítulo 6

Bibliografia

1. *Pré-sal: a Oportunidade e Seus Desafios*. **Oliveira, Adilson de**. São Paulo : REVISTA USP, 2012, Vol. 95, pp. 23-32.
2. **Tanco, Martín; Viles, Elisabeth; Ilzarbe, Laura; Alvarez, Maria Jesus** Implementation of Design of Experiments projects in industry. *Applied stochastic models in business and industry*. 25, 5 de Maio de 2009, pp. 478-505.
3. **Montgomery, Douglas**. *Design and Analysis of Experiments*. Nova Iorque : Wiley, 2005.
4. **Bergquist , Bjarne e Albing, Malin** . Statistical Methods- Does Anyone Really Use Them? *Total Quality Management and Business Excellence*. 17, 2006, pp. 961-972.
5. **Tanco, Martin**. Is design of experiments really used? A survey of Basque Industries. *Journal of Engineering Design*. 19, 2008, pp. 447-460.
6. **Tanco, Martins; Viles, Elisabeth; Ilzarbe, Laura ; Alvarez, Maria Jesus** How is experimentation carried out by companies? A survey of three European regions. *Quality and Reliability Engineering International*. 24, 2008.
7. **Silva, Edna Lúcia da e Menezes, Estera Muszkat**. Metodologia da pesquisa e elaboração de dissertação. Florianópolis : Universidade Federal de São Carlos, 2005. 4.
8. **Neves, Eduardo Borba e Domingues, Clayton Amaral** . Manual de Metodologia da Pesquisa Científica. Rio de Janeiro : Escola de Aperfeiçoamento de Oficiais - ESAO, 2007. 978-85-7806-001-5.
9. **Bertrand, Will e Fransoo, Jan** . Modelling and simulation: operations management research methodologies using quantitative modeling. *International Journal of Operations & Production Management*. 2002, Vol. 22, II, pp. 241-264.
10. **Turrioni , João Batista e Carlos Henrique Pereira, Mello**. Metodologia de pesquisa em engenharia de produção: estratégias, métodos e técnicas para condução de pesquisas quantitativas e qualitativas. Itajubá : Unifei, 2012.
11. **Thomas, José Eduardo**. *Fundamentos da Engenharia do Petróleo*. 2. Rio de Janeiro : Interciência, 2004.
12. **Souza, Roberto Gonçalves**. *Petróleo: história das descobertas e o potencial brasileiro*. Niterói : Muiraquitã, 1997.
13. **Zou Caineng, Zhang Guosheng, Yang Zhi, Tao Shizhen, Hou Lianhua, Zhu Rukai, Yuan Xuanjun**. Concepts, characteristics, potential and technology of unconventional hydrocarbons: On unconventional petroleum geology. *Petroleum Exploration and Development*. 4, 2013, Vol. 40.
14. **Goldemberg, José e Lucon, Oswaldo**. Energia e meio Ambiente no Brasil. *Estudos Avançados*. 2007, Vol. 21, 59.
15. **BP**. *BP Statistical Review*. Londres : s.n., 2015. pp. 40-41. 64ª Edição.
16. **IBGE**. *Estatísticas históricas do Brasil: séries econômicas, demográficas e sociais de 1550 a 1988*. 2. Rio de Janeiro : s.n., 1990. Vol. 3.

17. **Petrobras.** *Site da Petrobras.* [Online] 25 de dezembro de 2013. [Citado em: 10 de fevereiro de 2014.] <http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/lucro-liquido-nos-nove-meses-de-2013-foi-de-r-17-bilhoes-289-milhoes/>.
18. **ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. [Online] [Citado em: 26 de 02 de 2014.] <http://www.anp.gov.br/?pg=17019&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1393448986920>.
19. *Tecnologia nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal.* **Gouveia, Flávia.** 1, Campinas : s.n., 2010, Conhecimento & Inovação, Vol. 6.
20. **Ferro, Fernando e Teixeira, Paulo.** *Os desafios do Pré-Sal.* Brasília : Edições Câmara, 2009. ISBN 978-85-7325-607-7.
21. **ANP - Agencia Nacional do Petroleo, Gas Natural e Biocombustíveis.** *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural* . Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro : s.n., 2015. p. 70. ISSN 1983-5884.
22. **Speight, J. G.** *The chemistry and technology of petroleum.* New York : Marcel Dekker, 1999.
23. **STAN JONES, David e PUJADÓ, PETER.** *Handbook of Petroleum Processing.* Dordrecht, The Netherlands. : Springer, 2006. ISBN-13 978-1-4020-2820-5.
24. **Aske, Narve.** *Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis.* Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim : s.n., 2002.
25. **Milani, Edson José; Brandão, Jose A. S. L; Zalán, Pedro Victor; Gambôa, Luiz Antônio Pierantoni.** *Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas.* *Brazilian Journal of Geophysics.* 2000, Vol. 18.
26. **ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** PORTARIA ANP Nº 75, DE 3.5.2000 - DOU 4.5.2000 - RETIFICADA DOU 15.2.2002. [Online] 2002. [Citado em: 12 de 05 de 2016.] http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2000/maio/panp%2075%20-%202000.xml.
27. **Petrobras.** *Infográfico Tipos de Plataformas.* *Infográfico Tipos de Plataformas.* [Online] [Citado em: 13 de Maio de 2016.] <http://www.petrobras.com.br/infograficos/tipos-de-plataformas/desktop/index.html>.
28. **TN Petróleo.** [Online] [Citado em: 15 de Maio de 2016.] <http://tnpetroleo.com.br/noticia/fmc-technologies-comemora-a-entrega-de-400-arvores-de-natal-fabricadas-no-pais/>.
29. **MODEC.** *Floating Production Solutions.* [Online] [Citado em: 13 de Maio de 2016.] http://www.modec.com/fps/fpso_fso/about/.
30. **Halliburton Company.** *Apostila de Cimentação.* Mossoró : s.n., 1998. p. 120.
31. **Gouvêa, , Paulo C. V. M.** *Cimentação primária.* s.l. : Gen-Nor, 1994.
32. **Nelson, E. B.** *Well Cementing.* Huston : Elsevier, 1990. Vol. 28.
33. **Neville, Adam M.** *Propriedades do concreto.* São Paulo : Pini, 1997.
34. **Tokudome, Naguisa.** *Por que o cimento endurece?* [Online] 2008. <http://www.cimentoitambe.com.br/>.

35. **API - American Petroleum Institute.** Specification for Cements and Materials for Well Cementing. *ANSI/API Specification 10A*. 2010. 24.
36. **Lootens, Didier ; Hébraud, Pascal ; Lécolier, Eric ; Van Damme, H.** Gelation, Shear-Thinning and Shear-Thickening in Cement Slurries. *Oil & Gas Science and Technology*. 2004, Vol. 59, pp. 31-40.
37. **Thomas, José E.** *Fundamentos de engenharia do petróleo*. São Paulo : Interciência - Petrobras, 2006.
38. **Costa, J. C. C.** Cimentação de poços de petróleo. *Monografia em Engenharia e Produção de Petróleo*. Rio de Janeiro : Universidade Federal Fluminense, 2004.
39. **Plank, Johann ; Dugonjic´-Bilic, Fatima; Recalde Lummer, Nils; Taye, Salami.** Working Mechanism of Poly(vinyl alcohol) Cement Fluid Loss Aditive. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, Vol. 117, pp. 2290–2298.
40. **Michaux, Michael, Oberste-Padtberg, Rudger e Defosse, Camille.** Oil well cement slurries II. Adsorption behaviour of dispersants. *Cement and Concrete Research*. 6, 1986, Vol. 16, pp. 921-930.
41. **Martins, Roberta e Bombard, Antonio José.** Rheology of fresh cement paste with superplasticizer and nanosilica admixtures studied by response surface methodology. *Materials and Structure*. 2012, Vol. 45, pp. 905-921.
42. **P, J. Andersen, A. Kumar, D.M. Roy, D. Wolfe-Confer.** The Effect Of Calcium Sulphate Concentration On The Adsorption Of A Superplasticizer On A Cement: Methods, Zeta Potential And Adsorption Studies. *Cement and Concrete Research*. 1986, Vol. 16, pp. 255-259.
43. **George, Charles e Gerke, Richard R.** *Dispersant and fluid loss additives for oil field cements*. 4.557.763 10 de Dezembro de 1985.
44. **Aignesberger, Alois e Johann, Plank.** *Dispersant for concrete mixtures of high salt content*. 4.818.288 Alemanha, 4 de Abril de 1989.
45. **Plank, Johann ; Brandl, Andreas ; Zhai, Yanan ; Franke, Agnieszka.** Adsorption Behavior and Effectiveness of Poly(N,N-dimethylacrylamide-co-Ca 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) as Cement Fluid Loss. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, Vol. 102, pp. 4341–4347.
46. **Pedro, Ricardo.** Reologia e Modificadores Reológicos. [Online] [Citado em: 7 de julho de 2016.] www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/hc56/ricardopedro.asp.
47. **Banfill, P. F. G.** Rheology of fresh cement and concrete. *Rheology Reviews*. 2006, pp. 61-130.
48. **Steffe, James F.** *Rheological methods in food process engineering*. 2ª. East Lansing : Freeman Press, 1996. 0-9632036-1-4.
49. **Toneli, Juliana Tófano de Campos Leite , Murr, Fernanda Elisabeth Xidieh e Park, Kil Jin .** Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*. 2, 2005, Vol. 7, pp. 181-204.
50. **Bretas, Rosario E. S. e d'Ávila, Marcos A.** *Reologia de polímeros fundidos*. 2ª. São Carlos : EdUFSCAR, 2005. ISBN: 8576000482.
51. **Barnes, Howard A.** Thixotropy a review. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1, 1997, Vol. 70, pp. 1-33.
52. **Johnston, J. M., & Pennypacker, H. S.** Strategies and tactics of behavioral research. *Lawrence Erlbaum*. 2ª, 1993.

53. **Button, Sérgio Tonini** . Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados. Campinas : Universidade Estadual de Campinas, 2005.
54. **Coleman, David e Montgomery, Douglas**. A Systematic Approach to Planning for a Designed Industrial Experiment. *Technometrics*. 1, 1993, Vol. 35.
55. **Prasa, K. Siva, Rao, Dr. Ch. Srinivasa e Rao, Dr. D. Nageswara**. Application of design of experiments to plasma Arc Welding Process: a review. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. 1, 2012, Vol. 34.
56. **B. Abraham, H. Chipman and K. Vijayan**. Some Risks in the Construction and Analysis of Supersaturated Designs. *Technometrics*. 2, 1999, Vol. 41, pp. 135-141.
57. **Minitab**. Minitab. [Online] [Citado em: 19 de maio de 2016.] <http://support.minitab.com/pt-br/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/factorial-designs/factorial-designs/>.
58. **Mason , Robert , Gunst, Richard e Hess, James**. *Statistical Design and Analysis of Experiments with Applications to Engineering and Science*. s.l. : John Wiley & Sons, 2003. pp. 568-613. 978-0471372165.
59. **Draper, N. R., Lin, D. K. J.** *Handbook of Statistics: Design and Analysis Experiments*. New York : Elsevier Science, 1996. pp. 343-375. Vol. 13.
60. **Myers, Raymond, Montgomery, Douglas e Anderson-Cook, Christine**. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 3ª. s.l. : John Wiley & Sons, 2009. ISBN: 978-0-470-17446-3.
61. **Derringer, G e Suich, R**. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*. 1980, Vol. 12, pp. 214-219.
62. **Candioti, Luciana Vera ; Zan, María M. De ; Cámara, María S. ; Goicoechea, Héctor C..** Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*. 15, 2014, Vol. 124, pp. 123-138.
63. **Harrington, jr. E. C**. The Desirability Function. *Industrial Quality Control*. 1965, Vol. 21, 10, pp. 494-498.
64. **Lima, Vanessa Borsato de Souza, Balestrassi, Pedro Paulo e Paiva, Anderson Paulo de Paiva**. Otimização do desempenho de amplificadores de radiofrequência banda larga: uma abordagem experimental. *Associação Brasileira de Engenharia de Produção*. 2011, Vol. 21, pp. 118-131.
65. *Mechanism of Slump Loss and Its Control*. **Hattori, K**. s.l. : The Society of Materials Science, 1979, Materials, Vol. 29, pp. 34-40.
66. **Aignesberger, Alois e Plank, Johann**. *Saeuregruppen containing thermostable hydrophilic condensation products of aldehydes and ketones*. DE3144673 A1 Alemanha, 26 de Maio de 1983.
67. **Aignesberger, Alois e Plank, Johann**. *Dispersant for concrete mixtures of high salt content* . US 4818288 A Estados Unidos, 04 de Abril de 1989.
68. **Plank, Johann , Dugonjié-Bilié, Fatima e Recald, Nils** . Modification of the Molar Anionic Charge Density of Acetone–Formaldehyde–Sulfite Dispersant to Improve Adsorption Behavior and Effectiveness in the Presence of CaAMPS®-co-NNDMA Cement Fluid Loss Polymer. *Journal of Applied Polymer Science*. 1, 2009, Vol. 11, pp. 2018–2024.

69. **API - American Petroleum Institute.** Specification for Cements and Materials for Well Cementing. *ANSI/API Specification 10B*. Washintn : s.n., 2010. 24.
70. **Kantro, D. L.** Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Pastee - A Miniature Slump Test. *Cement, Concrete. and Aggregates*. 1980, Vol. 2, pp. 95-102.
71. **ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.** ABNT NBR NM 65:2003 Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. 2003.
72. **Anton Paar.** Série de Reômetros MCR. [Online] Anton Paar. [Citado em: 03 de Maio de 2016.] <http://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/serie-de-reometros-mcr/>.
73. **Lou, Hongming ; Ji, Kaibin ; Lin, Houkeng ; Pang, Yuxia ; Deng, Yonghong ; Qiu , Xueqing ; Zhang, Haibin ; Xie, Zhigao.** Effect of molecular weight of sulphonated acetone-formaldehyde condensate on its adsorption and dispersion properties in cementitious system. *Cement and Concrete Research*. 2012, Vol. 42, pp. 1043–1048.
74. **Zhou, Mingsong ; Qiu, Xueqing; Yang, Dongjie ; Wang, Weixing.** Synthesis and evaluation of sulphonated acetone–formaldehyde resin applied as dispersant of coal–water slurry. *Energy Conversion and Management*. 2007, Vol. 48, pp. 204-209.
75. **Buszewski, B e Suprynowicz, Z.** Investigations of the course of the synthesis of water-soluble acetone—formaldehyde resin. *Chem. Papers*. 1988, Vol. 42, 6, pp. 835—840.
76. **Dugonjic-Bilic, Fatima e Plank, Johann .** Polyelectrolyte Complexes from Polyethylene Imine/Acetone Formaldehyde Sulfite Polycondensates: A Novel Reagent for Effective Fluid Loss Control of Oil Well Cement Slurries. *Journal ofAppliedPolymer Science*. 2011, Vol. 121, pp. 1262–1275.
77. *Synthesis and investigation of sulfonated acetone-formaldehyde polycondensate as dispersant for coal-water slurry.* **Zhu , Junfeng; Zhangb, Guanghua ; Lic, Junguo ; Zhaod, Fang ; Que, Qianqian.** Paris : Atlantis Press, 2012. 2nd International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology.
78. **Mahmoud, A.A.M, Shehab, M.S.H e Dieb, A.S.** Concrete mixtures incorporating synthesized sulfonated acetophenone–formaldehyde resin as superplasticizer. *Cement & Concrete Composites*. 2010, Vol. 32, pp. 392–397.
79. **Periasamy , Azha, Muruganand, S. e Palaniswamy, M.** Vibrational studies of Na₂SO₄, K₂SO₄, NaHSO₄ and KHSO₄ crystals. *Rasayan Journal Chemistry*. 2009, Vol. 2, 4, pp. 981-989.
80. **Hunt, Ian .** Organic Chemistry On-Line Learning Center. [Online] Department of Chemistry University of Calgary. [Citado em: 2016 de maio de 30.] <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch13/ch13-ir-3.html>.
81. **Universidade de Woshington.** Molecular database. *Molecular database*. [Online] Universidade de Woshington. [Citado em: 30 de maio de 2016.] <http://vpl.astro.washington.edu/spectra/h2co.htm>.
82. **Reusch, William .** Infrared Spectroscopy. *Introduction to Spectroscopy*. [Online] [Citado em: 30 de maio de 2016.] <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>.
83. **National Institute of Standards and Technology.** Material Measurements Laboratory - Acetone. *WebBook*. [Online] [Citado em: 30 de maio de 2016.] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67641&Type=IR-SPEC&Index=2>.

84. **Smith, Brian.** *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach.* s.l. : CRC Press, 1998. p. 168. 0849324637.
85. **Shakhashiri , Bassam Z.** Determination of Molecular Structure by MOLECULAR SPECTROSCOPY. [Online] 2009. [Citado em: 30 de maio de 2016.] <http://www.scifun.org/GenChem/MolSpec/MolecularSpectroscopy.pdf>.
86. **Coates, John .** *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry.* s.l. : John Wiley & Sons, 2006. DOI: 10.1002/9780470027318.a5606.
87. *Properties and Treatment of Rotary Mud.* **Marsh, Hallan N. e Calif, Los Angeles,.** s.l. : Tulsa Meeting and LOB Angeles Meeting, 1930.
88. **Mohammed, Hatem Mohammed, et al., et al.** Rheological Properties of Cement-Based Grouts Determined by Different Techniques. *Engineering.* 2014, Vol. 6, pp. 217-229.
89. **Balhoff , Matthew T., et al., et al.** Rheological and yield stress measurements of non-Newtonian fluids using a Marsh Funnel. *Journal of Petroleum Science and Engineering.* 2011, Vol. 77, pp. 393-402.
90. **Almahdawi, Faleh H. M. , Al-Yaseri, Ahmed Zarzor e Jasim, Nagham .** Apparent Viscosity Direct from Marsh Funnel Test. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering.* 2014, Vol. 15, 1, pp. 51- 57.
91. **Nguyen, V.H. ; Remond, S.; Gallias, J.L. ; Bigas, J.P. ; Muller, P.** Flow of Herschel–Bulkley fluids through the Marsh cone. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2006, Vol. 139, pp. 128–134.
92. **Roussel , Nicolas e Roy, Robert Le .** The Marsh cone: a test or a rheological apparatus? *Cement and Concrete Research.* 2005, Vol. 35, pp. 823-830.
93. **Agulló, L. ; Toralles-Carbonari , B. ; Gettu, R.; Aguado, A.** Fluidity of cement pastes with mineral admixtures and superplasticizer- A study based on the Marsh cone test. *Materials and Structures.* 1999, Vol. 32, pp. 479-485.
94. **Monte, Renata e Figueredo, Antonio Domingues.** Avaliação de métodos de ensaio de fluidez em pastas de cimento com aditivos superplastificantes. *Boletim Técnico.* São Paulo : EPUSP, 2008. ISSN 0103-9830.
95. **Raki, L.; Beaudoin, J. J.; Alizadeh, R.; Makar, J. M.; Sato, T.** Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Materials.* 3, 2010, Vol. 2, pp. 918-942.
96. **Li, Zongjin e Ding, Zhu.** Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. *Cement and Concrete Research.* 2003, Vol. 33, pp. 579–584.
97. **Abbas, Ghulam ; Irawan, Sonny; Memon, Muhammad Khan ; Kalwar, Shuaib Ahmed; Kumar, Sandeep.** Hydroxypropylmethylcellulose as a Free Water and Settling Control Agent in Oil Well Cement Slurry. *Proceedings of the International Conference on Integrated Petroleum Engineering and Geosciences.* 2014, pp. 121-128.
98. **Sauki, A. ; Shahid, M. H. M. ; Hamid, K. H. K. ; Azizi, A. ; Jamaludin, S. K. ; Mohd, T. A. T. ; Alias, N. H.** Utilization of Agarwood Distillation Waste in Oilwell Cement and Its Effect on Free Water and Porosity. *International Journal of Science and Engineering (IJSE).* 2, 2013, Vol. 5, pp. 61-65.
99. *Quality of Bentonite and Its Effect on Cement-Slurry Performance.* **Grant Jr, W. Hal Grant Jr, Rutledge, John M. e Gardner, Craig A. .** s.l. : Society of Petroleum Engineers, novembro de 1990, SPE Production Engineering. <http://dx.doi.org/10.2118/19940-PA>.

100. **Allen, Floyd L. , Best, Glen H. e Lindroth, Thomas A.** *Welan gum in cement compositions*. US4963668 A Estados Unidos, 1990. Concessão.
101. **Parks, Chris Franklin , Gall, Bonnie L. e Clark, Peter E.** Evaluation of Polymers for Oilfield Use: Viscosity Development, Filterability and Degradation. *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*. 1988, pp. 279-297.
102. *Chemical Modification of Biopolymers To Design Cement Slurries With Temperature-Activated Viscosification--A Laboratory Study*. **Reddy, B. Raghava , Patil, Rahul e Patil , Sandip .** 01, s.l. : Society of Petroleum Engineers, 2012, SPE Drilling & Completion, Vol. 27. <http://dx.doi.org/10.2118/141005-PA>.
103. **Zhang , Jie , et al., et al.** Early hydration and setting of oil well cement. *Cement and Concrete Research*. 2010, Vol. 40, pp. 1023–1033.
104. **Cheeseman, C.R. e Asavapisit, S.** Effect of calcium chloride on the hydration and leaching of lead-retarded cement. *Cement and Concrete Research*. 1999, Vol. 29, pp. 885–892.
105. **Singh, N.B.; Singh, V.D.; Rai, Sarita; Chatur, Shivani.** Effect of lignosulfonate, calcium chloride and their mixture on the hydration of RHA-blended portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2002, Vol. 32, pp. 387–392.
106. **Zhang , Jie ; Weissinger , Emily A.; Peetha, Sulapha ; Scherer, George W.** Effect of superplasticizers on workability retention and initial setting time of cement pastes. *Construction and Building Materials*. 2010, Vol. 24, pp. 1700–1707.
107. **Vlachou, Paraskevi-Voula e Piau, Jean-Michel .** The influence of the shear field on the microstructural and chemical evolution of an oil well cement slurry and its rheometric impact. *Cement and Concrete Research*. 1997, Vol. 27, 6, pp. 869-881.
108. **Jarny, S.; Roussel, N.; Rodts, S.; Bertrand, F. ; Le Roy, R. ; Coussot, P.** Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry. *Cement and Concrete Research*. 2005, Vol. 35, pp. 1873 – 1881.
109. **Roussel, Nicolas.** A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. *Cement and Concrete Research*. 2006, Vol. 36, pp. 1797–1806.
110. **Svermova, Lucie , Sonebi, Mohammed e Bartos, Peter J.M.** Influence of mix proportions on rheology of cement grouts containing limestone powder. *Cement & Concrete Composites*. 2003, Vol. 25, pp. 737-749.
111. **Meishan Pei, Yongqing Yang, Xiuzhi Zhang, Jin Zhang, Yingbo Li.** Synthesis and Properties of Water-Soluble Sulfonated Acetone–Formaldehyde Resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, Vol. 91, pp. 3248–3250.
112. **Li, Rong; Yang, Dongjie; Lou, Hongming; Zhou, Mingsong; Qiu, Xueqing.** Influence of sulfonated acetone–formaldehyde condensation used as dispersant on low rank coal–water slurry. *Energy Conversion and Management*. 2012, Vol. 64, pp. 139–144.
113. **Renpu, Wan .** *Advanced Well Completion Engineering*. s.l. : GPP - Elsevier, 2011.
114. **Meishan Pei, Yongqing Yang, Xiuzhi Zhang, Jin Zhang, Junjie Dong.** Synthesis and the effects of water-soluble sulfonated acetone–formaldehyde resin on the properties of concrete. *Cement and Concrete Research*. 2004, Vol. 34, pp. 1417–1420.

ANEXO I

Valor de cada penetração da agulha de Vicat para encontrar o tempo de pega das pastas de cimento está representado nas Tabelas a seguir.

Tabela 25 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas 1 (esquerda) e 2 (direita) sem aditivo.

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)	Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,0	38,0	360	0,0	37,8	300
2,2	35,8	390	0,0	37,8	330
17,8	20,2	420	0,0	37,8	360
27,5	10,5	450	2,0	35,8	390
31,1	6,9	480	21,7	16,1	420
33,2	4,8	510	28,9	8,9	450
33,8	4,2	540	31,9	5,9	480
34,6	3,4	570	33,4	4,4	510
34,9	3,1	600	34,5	3,3	540
35,4	2,6	630	35,5	2,3	570
35,4	2,6	660	35,8	2,0	600
35,7	2,3	690	36,2	1,6	630
36,0	2,0	720	36,3	1,5	660
36,5	1,5	750	36,5	1,3	690
36,8	1,2	780	36,5	1,3	720
36,9	1,1	810	36,6	1,2	750
36,8	1,2	840	37,0	0,8	780
36,9	1,1	870	37,1	0,7	810
37,2	0,8	900	37,2	0,6	840
36,9	1,1	930	37,3	0,5	870
36,8	1,2	960	37,3	0,5	900
37,1	0,9	990	37,5	0,3	930
37,2	0,8	1020	37,4	0,4	960
37,4	0,6	1050	37,4	0,4	990
36,9	1,1	1080	37,5	0,3	1020
37,2	0,8	1110	37,5	0,3	1050
37,5	0,5	1140	37,4	0,4	1080
37,5	0,5	1170	37,5	0,3	1110
37,6	0,4	1200	37,5	0,3	1140
37,7	0,3	1230	37,7	0,1	1170
37,3	0,7	1260	37,7	0,1	1200
37,5	0,5	1290	37,7	0,1	1230
38,0	0,0	1320	37,8	0,0	1260
37,4	0,6	1350	37,7	0,1	1290
37,7	0,3	1380	37,8	0,0	1320
Tempo de pega		410,8	Tempo de pega		406,4

Tabela 26 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas 2 (esquerda) e 3 (direita) sem aditivo.

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)	Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,0	37,8	210	0,0	37,8	210
0,0	37,8	240	0,0	37,8	240
0,0	37,8	270	0,0	37,8	270
0,0	37,8	300	0,0	37,8	300
0,1	37,7	330	0,0	37,8	330
0,1	37,7	360	0,0	37,8	360
5,2	32,6	390	0,4	37,4	390
23,7	14,1	420	17,8	20,0	420
30,8	7,0	450	28,1	9,7	450
33,5	4,3	480	31,7	6,1	480
35,1	2,7	510	33,8	4,0	510
35,9	1,9	540	34,7	3,1	540
36,2	1,6	570	35,8	2,0	570
36,7	1,1	600	35,5	2,3	600
36,9	0,9	630	35,6	2,2	630
37,2	0,6	660	36,3	1,5	660
37,6	0,2	690	36,3	1,5	690
37,4	0,4	720	36,4	1,4	720
37,5	0,3	750	37,0	0,8	750
37,8	0,0	780	37,1	0,7	780
37,8	0,0	810	37,2	0,6	810
38,0	-0,2	840	37,1	0,7	840
38,0	-0,2	870	37,2	0,6	870
38,3	-0,5	900	37,6	0,2	900
38,2	-0,4	930	37,7	0,1	930
38,1	-0,3	960	37,9	-0,1	960
38,2	-0,4	990	37,6	0,2	990
38,1	-0,3	1020	37,5	0,3	1020
38,2	-0,4	1050	37,5	0,3	1050
38,1	-0,3	1080	37,4	0,4	1080
38,2	-0,4	1110	37,6	0,2	1110
38,2	-0,4	1140	37,7	0,1	1140
38,4	-0,6	1170	38,0	-0,2	1170
38,4	-0,6	1200	37,7	0,1	1200
38,4	-0,6	1230	38,1	-0,3	1230
38,4	-0,6	1260	38,1	-0,3	1260
38,4	-0,6	1290	38,1	-0,3	1290
38,4	-0,6	1320	37,5	0,3	1320
38,5	-0,7	1350	38,1	-0,3	1350
38,6	-0,8	1380	37,9	-0,1	1380
Tempo de pega		410,8	Tempo de pega		406,4

Tabela 27 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 1 (esquerda) e AFS 2 (direita).

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)	Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,0	34,2	163,0	0,0	38,5	180,0
0,0	34,2	188,0	0,0	38,5	210,0
0,0	34,2	213,0	0,0	38,5	240,0
0,0	34,2	238,0	0,0	38,5	270,0
0,0	34,2	263,0	0,0	38,5	300,0
0,0	34,2	288,0	0,0	38,5	330,0
0,0	34,2	313,0	0,0	38,5	360,0
0,0	34,2	338,0	0,0	38,5	390,0
0,0	34,2	363,0	0,0	38,5	420,0
0,0	34,2	388,0	0,0	38,5	450,0
0,0	34,2	413,0	0,0	38,5	480,0
0,0	34,2	438,0	0,0	38,5	510,0
0,0	34,2	463,0	9,8	28,7	540,0
0,0	34,2	488,0	16,4	22,1	570,0
0,0	34,2	513,0	21,5	17,0	600,0
0,0	34,2	538,0	29,6	8,9	630,0
0,0	34,2	563,0	32,7	5,8	660,0
0,0	34,2	588,0	33,8	4,7	690,0
0,0	34,2	613,0	35,2	3,3	720,0
0,0	34,2	638,0	35,8	2,7	750,0
0,0	34,2	663,0	36,0	2,5	780,0
0,0	34,2	688,0	36,3	2,2	810,0
0,0	34,2	713,0	36,5	2,0	840,0
0,0	34,2	738,0	36,8	1,7	870,0
0,0	34,2	763,0	37,0	1,5	900,0
0,0	34,2	788,0	37,3	1,2	930,0
1,6	32,6	813,0	37,3	1,2	960,0
5,4	28,8	838,0	37,4	1,1	990,0
8,4	25,8	863,0	37,5	1,0	1020,0
12,1	22,1	888,0	37,8	0,7	1050,0
13,9	20,3	913,0	37,7	0,8	1080,0
20,5	13,7	938,0	37,9	0,6	1110,0
26,1	8,1	963,0	37,7	0,8	1140,0
27,8	6,4	988,0	37,8	0,7	1170,0
28,1	6,1	1013,0	37,9	0,6	1200,0
28,5	5,7	1038,0	38,1	0,4	1230,0
29,9	4,3	1063,0	38,1	0,4	1260,0
29,9	4,3	1088,0	38,0	0,5	1290,0
30,0	4,2	1113,0	38,2	0,3	1320,0
30,2	4,0	1138,0	38,2	0,3	1350,0
30,6	3,6	1163,0	38,5	0,0	1380,0
Tempo de pega		868,4	Tempo de pega		556,8

Tabela 28 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 3 (esquerda) e AFS 4 (direita).

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,0	37,6	209,0
0,0	37,6	239,0
0,0	37,6	269,0
0,0	37,6	299,0
0,0	37,6	329,0
0,0	37,6	359,0
0,0	37,6	389,0
4,8	32,8	419,0
23,1	14,5	449,0
31,6	6,0	479,0
33,9	3,7	509,0
35,1	2,5	539,0
35,7	1,9	569,0
36,3	1,3	599,0
36,4	1,2	629,0
36,5	1,1	659,0
36,7	0,9	689,0
36,9	0,7	719,0
37,0	0,6	749,0
37,2	0,4	779,0
37,2	0,4	809,0
37,3	0,3	839,0
37,3	0,3	869,0
37,5	0,1	899,0
37,3	0,3	929,0
37,1	0,5	959,0
37,1	0,5	989,0
37,1	0,5	1019,0
37,2	0,4	1049,0
37,2	0,4	1079,0
37,3	0,3	1109,0
37,4	0,2	1139,0
37,5	0,1	1169,0
37,5	0,1	1199,0
37,6	0,0	1229,0
37,5	0,1	1259,0
37,5	0,1	1289,0
37,5	0,1	1319,0
37,5	0,1	1349,0
37,5	0,1	1379,0
Tempo de pega		431,79

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,1	37,0	180,0
0,0	37,1	210,0
0,1	37,0	240,0
0,1	37,0	270,0
0,0	37,1	300,0
0,1	37,0	330,0
0,1	37,0	360,0
0,1	37,0	390,0
0,0	37,1	420,0
0,1	37,0	450,0
0,1	37,0	480,0
0,0	37,1	510,0
0,0	37,1	540,0
4,5	32,6	570,0
25,3	11,8	600,0
30,0	7,1	630,0
32,6	4,5	660,0
33,8	3,3	690,0
34,2	2,9	720,0
34,8	2,3	750,0
34,5	2,6	780,0
34,5	2,6	810,0
35,0	2,1	840,0
35,6	1,5	870,0
36,0	1,1	900,0
36,4	0,7	930,0
36,5	0,6	960,0
36,5	0,6	990,0
36,6	0,5	1020,0
36,7	0,4	1050,0
36,8	0,3	1080,0
37,0	0,1	1110,0
36,9	0,2	1140,0
37,0	0,1	1170,0
37,0	0,1	1200,0
36,9	0,2	1230,0
37,0	0,1	1260,0
37,1	0,0	1290,0
37,1	0,0	1320,0
37,0	0,1	1350,0
37,1	0,0	1380,0
Tempo de pega		581,0

Tabela 29 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 5 (esquerda) e AFS 6 (direita).

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)	Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,1	35,7	180,0	0,0	35,9	180,0
0,1	35,7	210,0	0,0	35,9	210,0
0,1	35,7	240,0	0,0	35,9	240,0
0,1	35,7	270,0	0,0	35,9	270,0
0,2	35,6	300,0	0,0	35,9	300,0
0,1	35,7	330,0	0,0	35,9	330,0
0,1	35,7	360,0	0,0	35,9	360,0
0,1	35,7	390,0	0,0	35,9	390,0
0,1	35,7	420,0	0,0	35,9	420,0
0,1	35,7	450,0	0,0	35,9	450,0
0,2	35,6	480,0	0,0	35,9	480,0
0,2	35,6	510,0	0,0	35,9	510,0
0,1	35,7	540,0	0,0	35,9	540,0
0,2	35,6	570,0	0,0	35,9	570,0
0,1	35,7	600,0	0,0	35,9	600,0
0,1	35,7	630,0	0,0	35,9	630,0
0,1	35,7	660,0	0,0	35,9	660,0
0,2	35,6	690,0	11,6	24,3	690,0
4,1	31,7	720,0	23,4	12,5	720,0
9,8	26,0	750,0	28,1	7,8	750,0
15,6	20,2	780,0	31,5	4,4	780,0
21,2	14,6	810,0	32,1	3,8	810,0
25,5	10,3	840,0	33,2	2,7	840,0
28,5	7,3	870,0	33,6	2,3	870,0
30,8	5,0	900,0	33,9	2,0	900,0
31,6	4,2	930,0	34,4	1,5	930,0
33,2	2,6	960,0	34,6	1,3	960,0
34,1	1,7	990,0	34,9	1,0	990,0
34,3	1,5	1020,0	35,3	0,6	1020,0
34,9	0,9	1050,0	35,4	0,5	1050,0
34,8	1,0	1080,0	35,6	0,3	1080,0
35,5	0,3	1110,0	35,7	0,2	1110,0
35,2	0,6	1140,0	35,5	0,4	1140,0
35,3	0,5	1170,0	35,5	0,4	1170,0
35,4	0,4	1200,0	35,4	0,5	1200,0
35,5	0,3	1230,0	35,5	0,4	1230,0
35,4	0,4	1260,0	35,6	0,3	1260,0
35,7	0,1	1290,0	35,8	0,1	1290,0
35,7	0,1	1320,0	35,9	0,0	1320,0
35,8	0,0	1350,0	35,9	0,0	1350,0
35,7	0,1	1380,0	35,8	0,1	1380,0
Tempo de pega		755,2	Tempo de pega		688,2

Tabela 30 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 7 (esquerda) e AFS 8 (direita).

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)	Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,0	33,1	180,0	0,0	38,0	180,0
0,0	33,1	210,0	0,0	38,0	210,0
0,0	33,1	240,0	0,0	38,0	240,0
0,0	33,1	270,0	0,0	38,0	270,0
0,0	33,1	300,0	0,0	38,0	300,0
0,0	33,1	330,0	0,0	38,0	330,0
0,0	33,1	360,0	0,0	38,0	360,0
0,0	33,1	390,0	0,0	38,0	390,0
0,0	33,1	420,0	0,0	38,0	420,0
0,0	33,1	450,0	0,0	38,0	450,0
0,0	33,1	480,0	0,0	38,0	480,0
0,0	33,1	510,0	0,0	38,0	510,0
0,0	33,1	540,0	0,0	38,0	540,0
0,0	33,1	570,0	0,0	38,0	570,0
0,0	33,1	600,0	0,0	38,0	600,0
0,0	33,1	630,0	0,0	38,0	630,0
0,0	33,1	660,0	19,0	19,0	660,0
0,0	33,1	690,0	25,9	12,1	690,0
0,0	33,1	720,0	31,8	6,2	720,0
0,0	33,1	750,0	32,9	5,1	750,0
0,0	33,1	780,0	35,2	2,8	780,0
0,0	33,1	810,0	35,3	2,7	810,0
1,6	31,5	840,0	35,6	2,4	840,0
7,5	25,6	870,0	36,3	1,7	870,0
11,5	21,6	900,0	36,8	1,2	900,0
16,3	16,8	930,0	37,0	1,0	930,0
23,5	9,6	960,0	37,6	0,4	960,0
26,9	6,2	990,0	37,8	0,2	990,0
28,4	4,7	1020,0	38,0	0,0	1020,0
30,1	3,0	1050,0	38,0	0,0	1050,0
30,9	2,2	1080,0	37,8	0,2	1080,0
31,4	1,7	1110,0	37,6	0,4	1110,0
31,5	1,6	1140,0	37,6	0,4	1140,0
31,7	1,4	1170,0	37,5	0,5	1170,0
31,4	1,7	1200,0	37,7	0,3	1200,0
31,6	1,5	1230,0	37,9	0,1	1230,0
32,2	0,9	1260,0	38,0	0,0	1260,0
32,6	0,5	1290,0	38,0	0,0	1290,0
33,1	0,0	1320,0	38,0	0,0	1320,0
32,9	0,2	1350,0	37,7	0,3	1350,0
33,0	0,1	1380,0	37,9	0,1	1380,0
Tempo de pega		874,5	Tempo de pega		650,5

Tabela 31 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 9 (esquerda) e AFS 10 (direita).

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,0	37,4	180,0
0,0	37,4	210,0
0,0	37,4	240,0
0,0	37,4	270,0
0,0	37,4	300,0
0,0	37,4	330,0
0,0	37,4	360,0
0,0	37,4	390,0
0,0	37,4	420,0
0,0	37,4	450,0
0,0	37,4	480,0
0,3	37,1	510,0
20,1	17,3	540,0
28,6	8,8	570,0
31,2	6,2	600,0
32,9	4,5	630,0
34,3	3,1	660,0
35,0	2,4	690,0
35,3	2,1	720,0
35,0	2,4	750,0
35,5	1,9	780,0
35,3	2,1	810,0
34,9	2,5	840,0
35,7	1,7	870,0
36,5	0,9	900,0
36,8	0,6	930,0
36,8	0,6	960,0
36,8	0,6	990,0
36,8	0,6	1020,0
36,9	0,5	1050,0
37,1	0,3	1080,0
37,3	0,1	1110,0
37,1	0,3	1140,0
37,0	0,4	1170,0
37,1	0,3	1200,0
37,2	0,2	1230,0
37,3	0,1	1260,0
37,2	0,2	1290,0
37,4	0,0	1320,0
37,3	0,1	1350,0
37,4	0,0	1380,0
Tempo de pega		528,3

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,0	36,2	180,0
0,0	36,2	210,0
0,0	36,2	240,0
0,0	36,2	270,0
0,0	36,2	300,0
0,0	36,2	330,0
0,0	36,2	360,0
0,0	36,2	390,0
0,0	36,2	420,0
0,0	36,2	450,0
0,0	36,2	480,0
0,0	36,2	510,0
0,0	36,2	540,0
0,0	36,2	570,0
0,0	36,2	600,0
4,3	31,9	630,0
14,7	21,5	660,0
24,6	11,6	690,0
29,9	6,3	720,0
32,0	4,2	750,0
32,8	3,4	780,0
32,8	3,4	810,0
33,2	3,0	840,0
33,3	2,9	870,0
33,8	2,4	900,0
34,4	1,8	930,0
34,9	1,3	960,0
35,2	1,0	990,0
35,6	0,6	1020,0
35,7	0,5	1050,0
35,2	1,0	1080,0
35,7	0,5	1110,0
35,4	0,8	1140,0
35,3	0,9	1170,0
35,3	0,9	1200,0
35,8	0,4	1230,0
36,0	0,2	1260,0
36,2	0,0	1290,0
36,1	0,1	1320,0
36,0	0,2	1350,0
36,0	0,2	1380,0
Tempo de pega		649,9

Tabela 32 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 11 (esquerda) e AFS 12 (direita).

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,0	38,9	180,0
0,0	38,9	210,0
0,0	38,9	240,0
0,0	38,9	270,0
0,0	38,9	300,0
0,0	38,9	330,0
0,0	38,9	360,0
0,0	38,9	390,0
0,0	38,9	420,0
0,0	38,9	450,0
0,0	38,9	480,0
0,0	38,9	510,0
6,1	32,8	540,0
17,5	21,4	570,0
25,5	13,4	600,0
30,4	8,5	630,0
33,2	5,7	660,0
34,9	4,0	690,0
35,6	3,3	720,0
36,0	2,9	750,0
36,6	2,3	780,0
36,7	2,2	810,0
37,4	1,5	840,0
37,8	1,1	870,0
38,0	0,9	900,0
37,9	1,0	930,0
37,7	1,2	960,0
37,8	1,1	990,0
37,9	1,0	1020,0
38,0	0,9	1050,0
38,0	0,9	1080,0
38,2	0,7	1110,0
38,2	0,7	1140,0
38,7	0,2	1170,0
38,9	0,0	1200,0
38,9	0,0	1230,0
38,8	0,1	1260,0
38,7	0,2	1290,0
38,5	0,4	1320,0
38,7	0,2	1350,0
38,9	0,0	1380,0
Tempo de pega		560,5

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,0	37,0	180,0
0,0	37,0	210,0
0,0	37,0	240,0
0,0	37,0	270,0
0,0	37,0	300,0
0,0	37,0	330,0
0,0	37,0	360,0
0,0	37,0	390,0
0,0	37,0	420,0
0,0	37,0	450,0
0,0	37,0	480,0
0,0	37,0	510,0
0,0	37,0	540,0
0,0	37,0	570,0
0,0	37,0	600,0
0,0	37,0	630,0
13,0	24,0	660,0
22,6	14,4	690,0
28,2	8,8	720,0
29,2	7,8	750,0
31,7	5,3	780,0
32,1	4,9	810,0
32,7	4,3	840,0
33,2	3,8	870,0
33,4	3,6	900,0
34,3	2,7	930,0
35,1	1,9	960,0
35,6	1,4	990,0
35,8	1,2	1020,0
36,2	0,8	1050,0
36,4	0,6	1080,0
36,6	0,4	1110,0
36,6	0,4	1140,0
36,5	0,5	1170,0
36,7	0,3	1200,0
36,7	0,3	1230,0
36,8	0,2	1260,0
36,9	0,1	1290,0
36,9	0,1	1320,0
37,0	0,0	1350,0
37,0	0,0	1380,0
Tempo de pega		657,7

Tabela 33 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 13 (esquerda) e AFS 14 (direita).

Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)	Altura do fundo	Alturo do topo	Tempo (min.)
0,0	36,9	180,0	0,0	37,8	180,0
0,0	36,9	210,0	0,0	37,8	210,0
0,0	36,9	240,0	0,0	37,8	240,0
0,0	36,9	270,0	0,0	37,8	270,0
0,0	36,9	300,0	0,0	37,8	300,0
0,0	36,9	330,0	0,0	37,8	330,0
0,0	36,9	360,0	0,0	37,8	360,0
0,0	36,9	390,0	0,0	37,8	390,0
0,0	36,9	420,0	0,0	37,8	420,0
0,0	36,9	450,0	0,0	37,8	450,0
0,0	36,9	480,0	0,0	37,8	480,0
0,0	36,9	510,0	0,0	37,8	510,0
0,0	36,9	540,0	0,0	37,8	540,0
0,0	36,9	570,0	0,0	37,8	570,0
0,0	36,9	600,0	2,8	35,0	600,0
0,0	36,9	630,0	16,5	21,3	630,0
0,0	36,9	660,0	25,3	12,5	660,0
0,0	36,9	690,0	30,8	7,0	690,0
0,0	36,9	720,0	33,8	4,0	720,0
0,0	36,9	750,0	34,9	2,9	750,0
0,0	36,9	780,0	35,4	2,4	780,0
0,0	36,9	810,0	35,3	2,5	810,0
0,0	36,9	840,0	35,7	2,1	840,0
0,0	36,9	870,0	36,0	1,8	870,0
0,0	36,9	900,0	36,3	1,5	900,0
0,0	36,9	930,0	36,6	1,2	930,0
0,0	36,9	960,0	36,8	1,0	960,0
1,2	35,7	990,0	37,0	0,8	990,0
11,6	25,3	1020,0	37,1	0,7	1020,0
22,1	14,8	1050,0	37,3	0,5	1050,0
26,6	10,3	1080,0	37,5	0,3	1080,0
28,2	8,7	1110,0	37,6	0,2	1110,0
28,0	8,9	1140,0	37,4	0,4	1140,0
29,0	7,9	1170,0	37,5	0,3	1170,0
30,0	6,9	1200,0	37,4	0,4	1200,0
31,0	5,9	1230,0	37,5	0,3	1230,0
33,0	3,9	1260,0	37,6	0,2	1260,0
33,7	3,2	1290,0	37,6	0,2	1290,0
33,9	3,0	1320,0	37,8	0,0	1320,0
34,0	2,9	1350,0	37,8	0,0	1350,0
34,2	2,7	1380,0	37,8	0,0	1380,0
Tempo de pega		1020,9	Tempo de pega		621,9

Tabela 34 - Penetrações da agulha de Vicat para o tempo de pega das pastas com AFS 15 (esquerda), AFS 16 (meio) e AFS 17 (direita).

Altura do fundo	Altura do topo	Tempo (min.)	Altura do fundo	Altura do topo	Tempo (min.)	Altura do fundo	Altura do topo	Tempo (min.)
0,0	37,7	210,0	0,0	38,3	210,0	0,0	37,7	210,0
0,0	37,7	240,0	0,0	38,3	240,0	0,0	37,7	240,0
0,0	37,7	270,0	0,0	38,3	270,0	0,0	37,7	270,0
0,0	37,7	300,0	0,0	38,3	300,0	0,0	37,7	300,0
0,0	37,7	330,0	0,0	38,3	330,0	0,0	37,7	330,0
0,0	37,7	360,0	0,0	38,3	360,0	0,0	37,7	360,0
0,0	37,7	390,0	0,0	38,3	390,0	0,0	37,7	390,0
0,0	37,7	420,0	0,0	38,3	420,0	0,0	37,7	420,0
0,0	37,7	450,0	0,0	38,3	450,0	0,0	37,7	450,0
0,5	37,2	480,0	0,0	38,3	480,0	0,0	37,7	480,0
13,6	24,1	510,0	0,0	38,3	510,0	0,0	37,7	510,0
23,8	13,9	540,0	0,0	38,3	540,0	0,0	37,7	540,0
29,0	8,7	570,0	24,8	13,5	570,0	0,0	37,7	570,0
32,0	5,7	600,0	29,4	8,9	600,0	0,1	37,6	600,0
33,7	4,0	630,0	31,6	6,7	630,0	6,0	31,7	630,0
34,6	3,1	660,0	33,1	5,2	660,0	16,6	21,1	660,0
35,4	2,3	690,0	34,7	3,6	690,0	21,8	15,9	690,0
36,1	1,6	720,0	35,0	3,3	720,0	26,4	11,3	720,0
36,4	1,3	750,0	36,0	2,3	750,0	28,2	9,5	750,0
36,4	1,3	780,0	37,4	0,9	780,0	28,8	8,9	780,0
36,5	1,2	810,0	36,9	1,4	810,0	30,5	7,2	810,0
36,6	1,1	840,0	37,0	1,3	840,0	31,5	6,2	840,0
36,8	0,9	870,0	37,1	1,2	870,0	32,5	5,2	870,0
37,1	0,6	900,0	37,1	1,2	900,0	33,2	4,5	900,0
37,1	0,6	930,0	37,1	1,2	930,0	33,4	4,3	930,0
37,1	0,6	960,0	37,4	0,9	960,0	33,8	3,9	960,0
37,1	0,6	990,0	38,2	0,1	990,0	34,0	3,7	990,0
37,3	0,4	1020,0	37,7	0,6	1020,0	34,2	3,5	1020,0
37,5	0,2	1050,0	37,1	1,2	1050,0	34,7	3,0	1050,0
37,7	0,0	1080,0	37,0	1,3	1080,0	34,9	2,8	1080,0
37,7	0,0	1110,0	37,3	1,0	1110,0	35,0	2,7	1110,0
37,1	0,6	1140,0	38,2	0,1	1140,0	33,9	3,8	1140,0
37,4	0,3	1170,0	38,2	0,1	1170,0	34,9	2,8	1170,0
37,2	0,5	1200,0	37,9	0,4	1200,0	34,9	2,8	1200,0
37,4	0,3	1230,0	37,7	0,6	1230,0	35,2	2,5	1230,0
37,5	0,2	1260,0	37,9	0,4	1260,0	35,5	2,2	1260,0
37,5	0,2	1290,0	38,4	-0,1	1290,0	35,5	2,2	1290,0
37,4	0,3	1320,0	38,0	0,3	1320,0	35,7	2,0	1320,0
37,5	0,2	1350,0	38,8	-0,5	1350,0	35,7	2,0	1350,0
37,6	0,1	1380,0	38,4	-0,1	1380,0	35,8	1,9	1380,0
Tempo de pega		507,9	Tempo de pega		556,1	Tempo de pega		649,0

ANEXO II

Os resultados de G' e G'' em função da deformação (γ) obtidos pelo reômetro na varredura de amplitude estão representados a seguir.

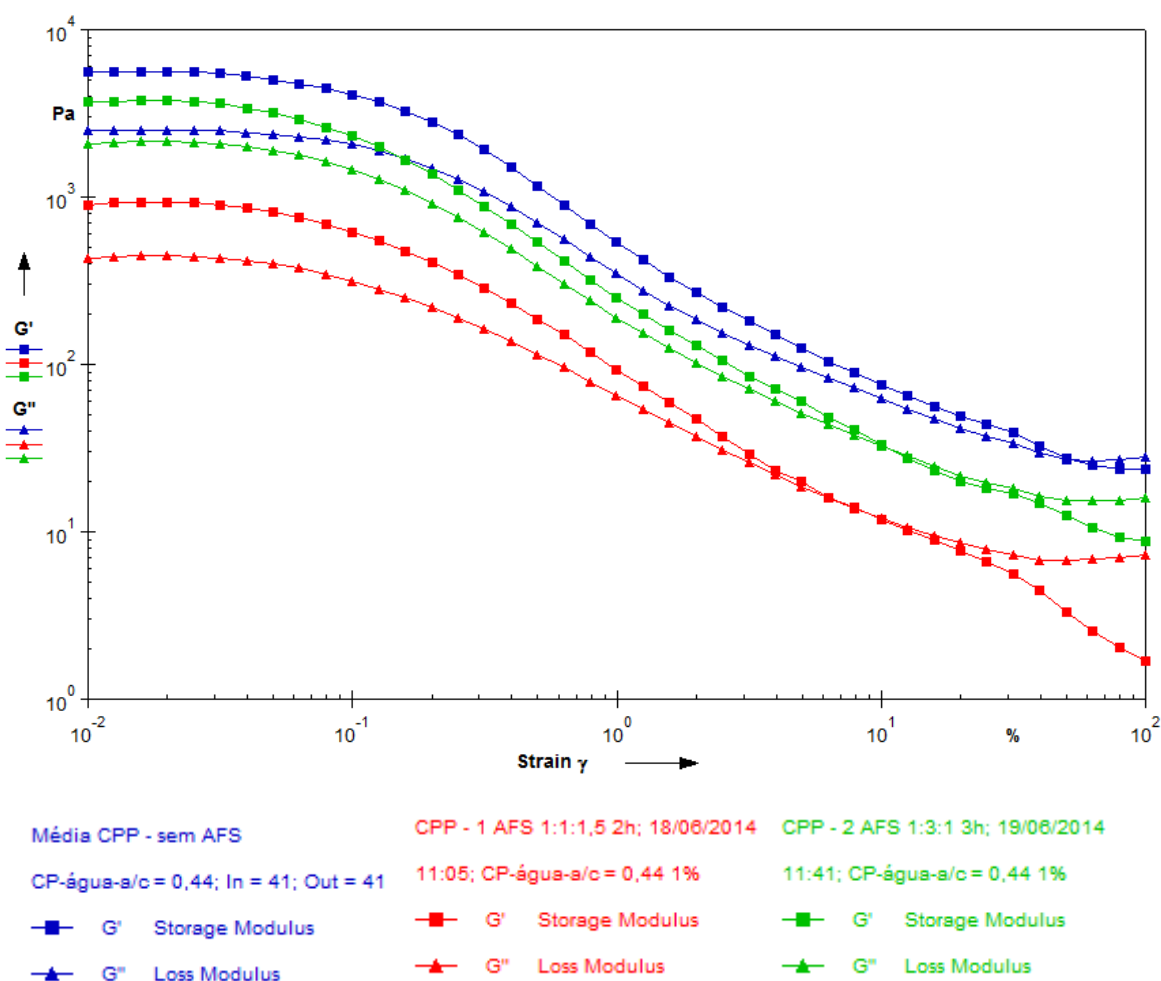


Figura 94 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho) e aditivo AFS 2 (verde).

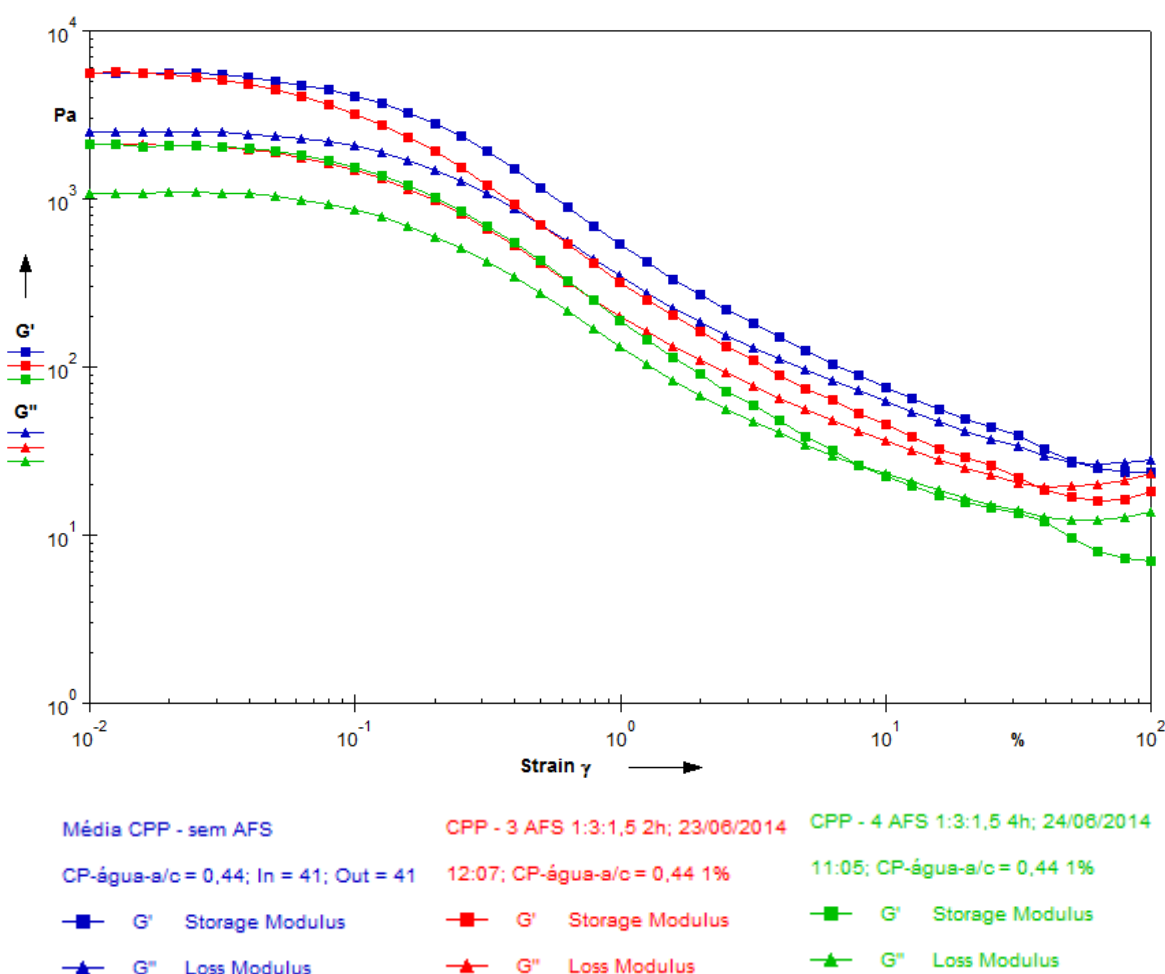


Figura 95 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e aditivo AFS 4 (verde).

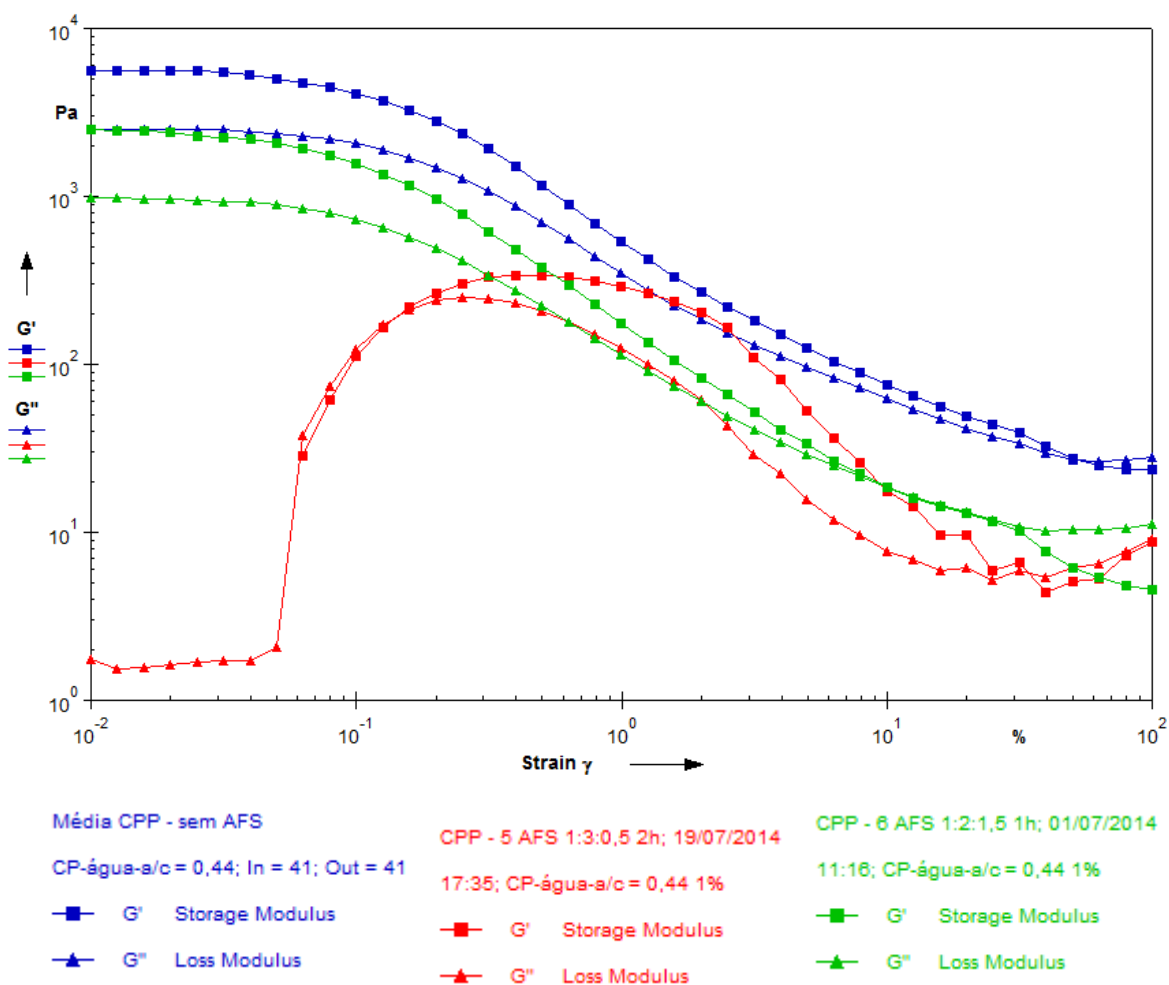


Figura 96 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e aditivo AFS 6 (verde).

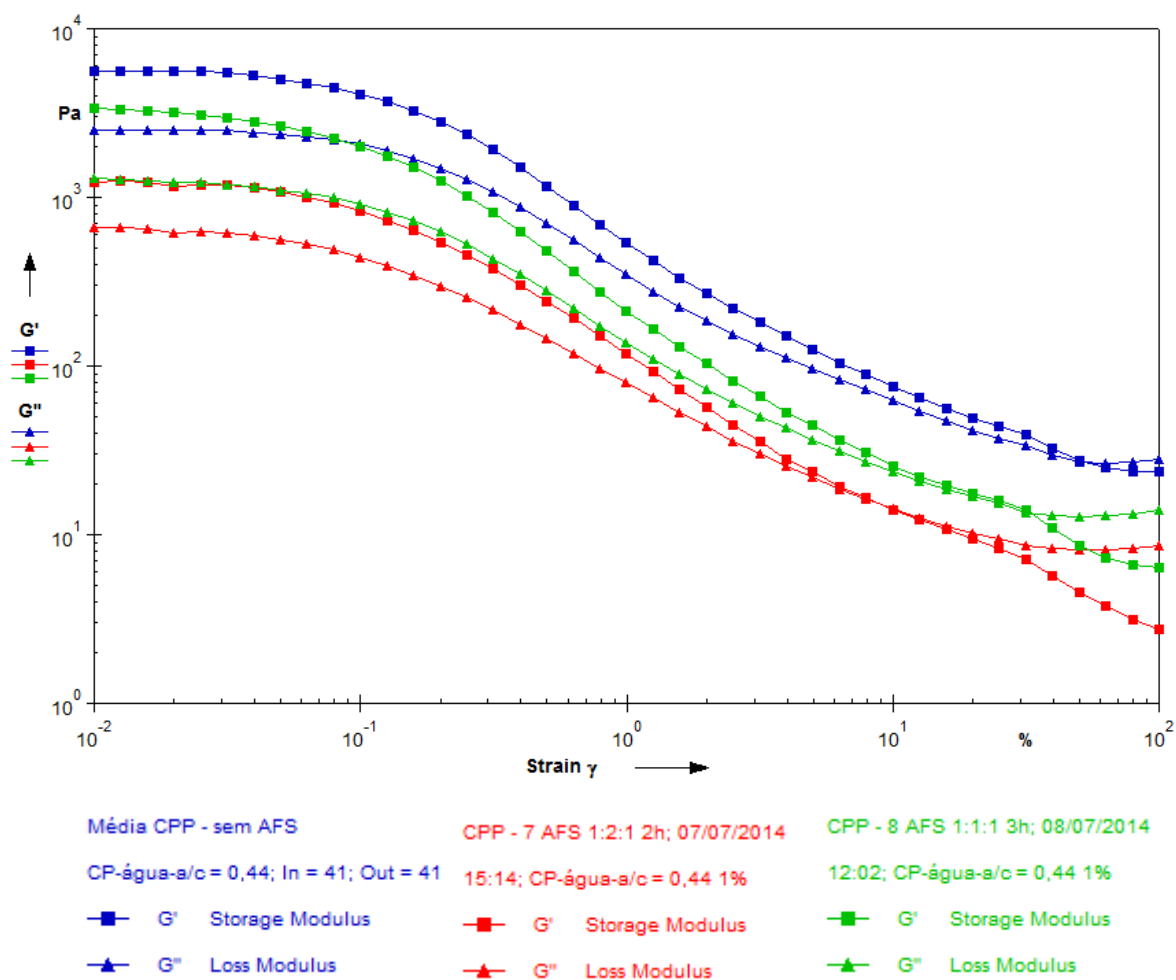


Figura 97 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho) e aditivo AFS 8 (verde).

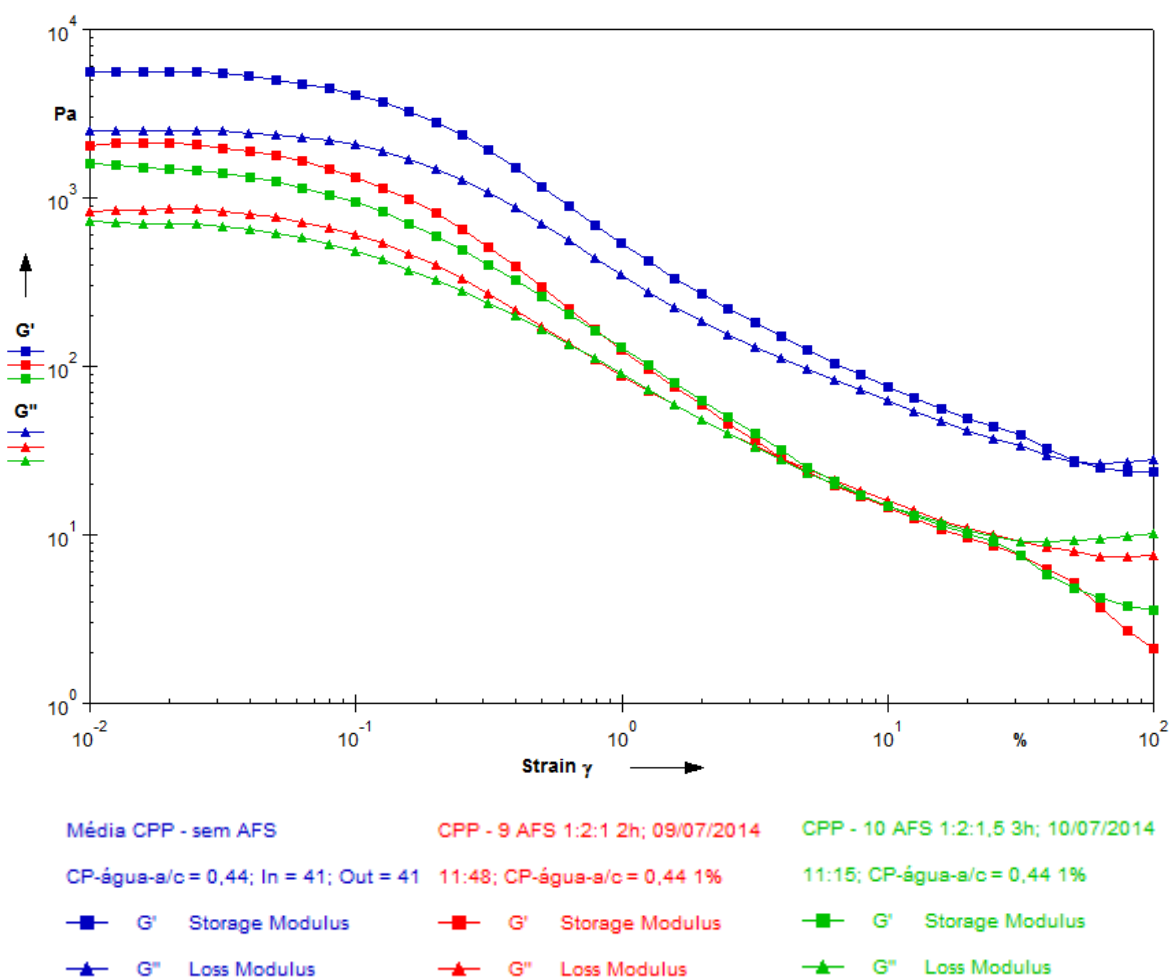


Figura 98 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 9 (vermelho) e aditivo AFS 10 (verde).

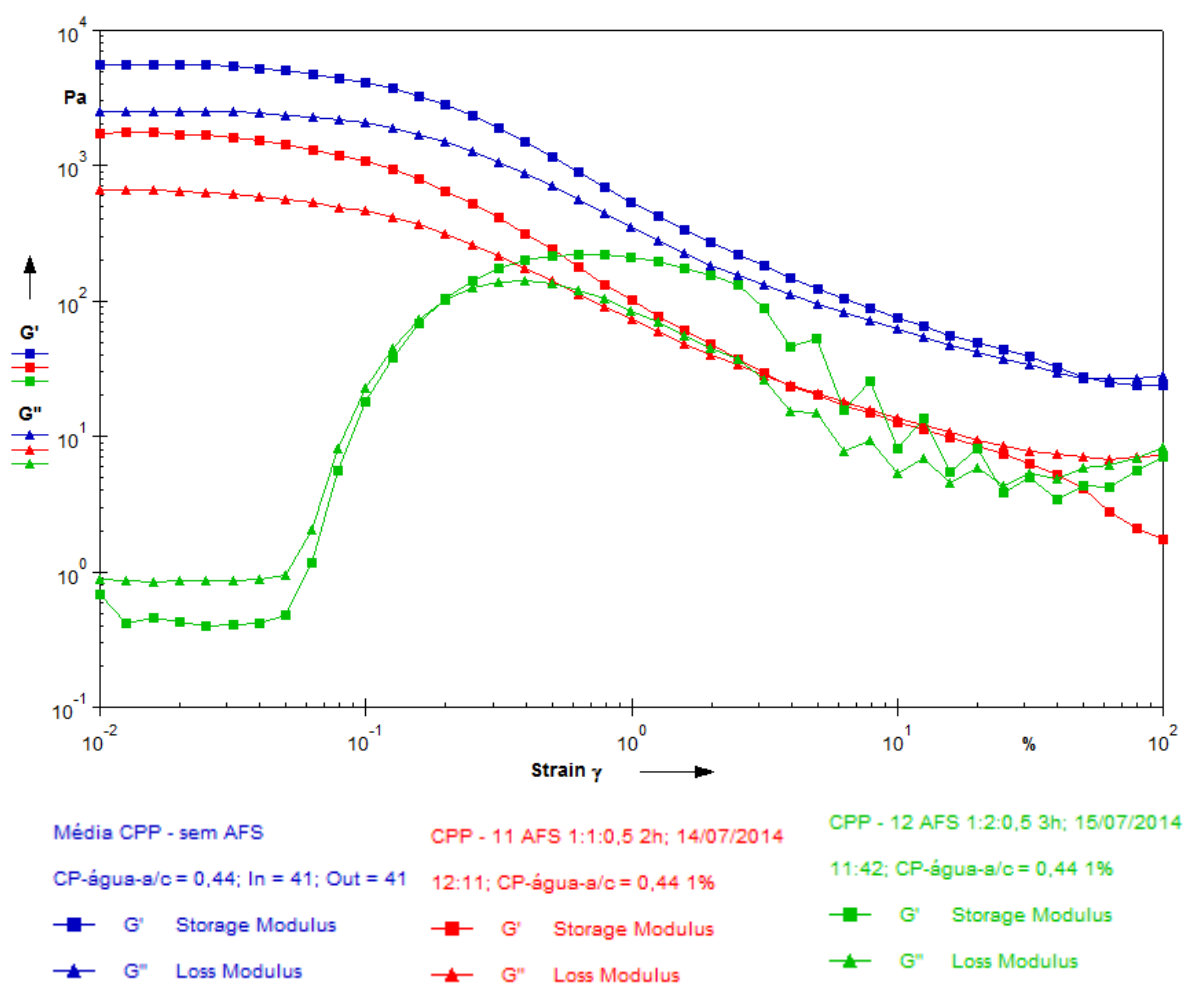


Figura 99 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 11 (vermelho) e aditivo AFS 12 (verde).

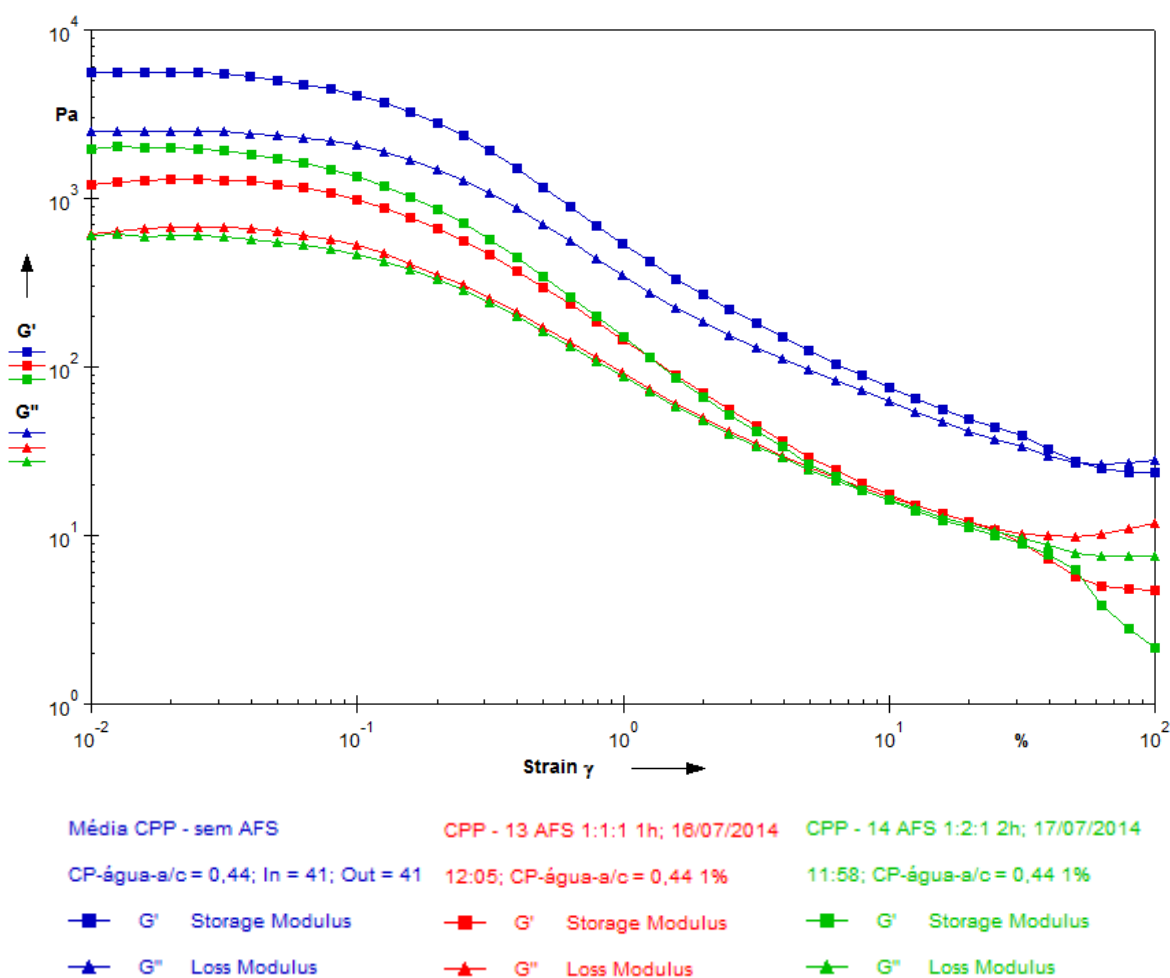


Figura 100 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho) e aditivo AFS 14 (verde).

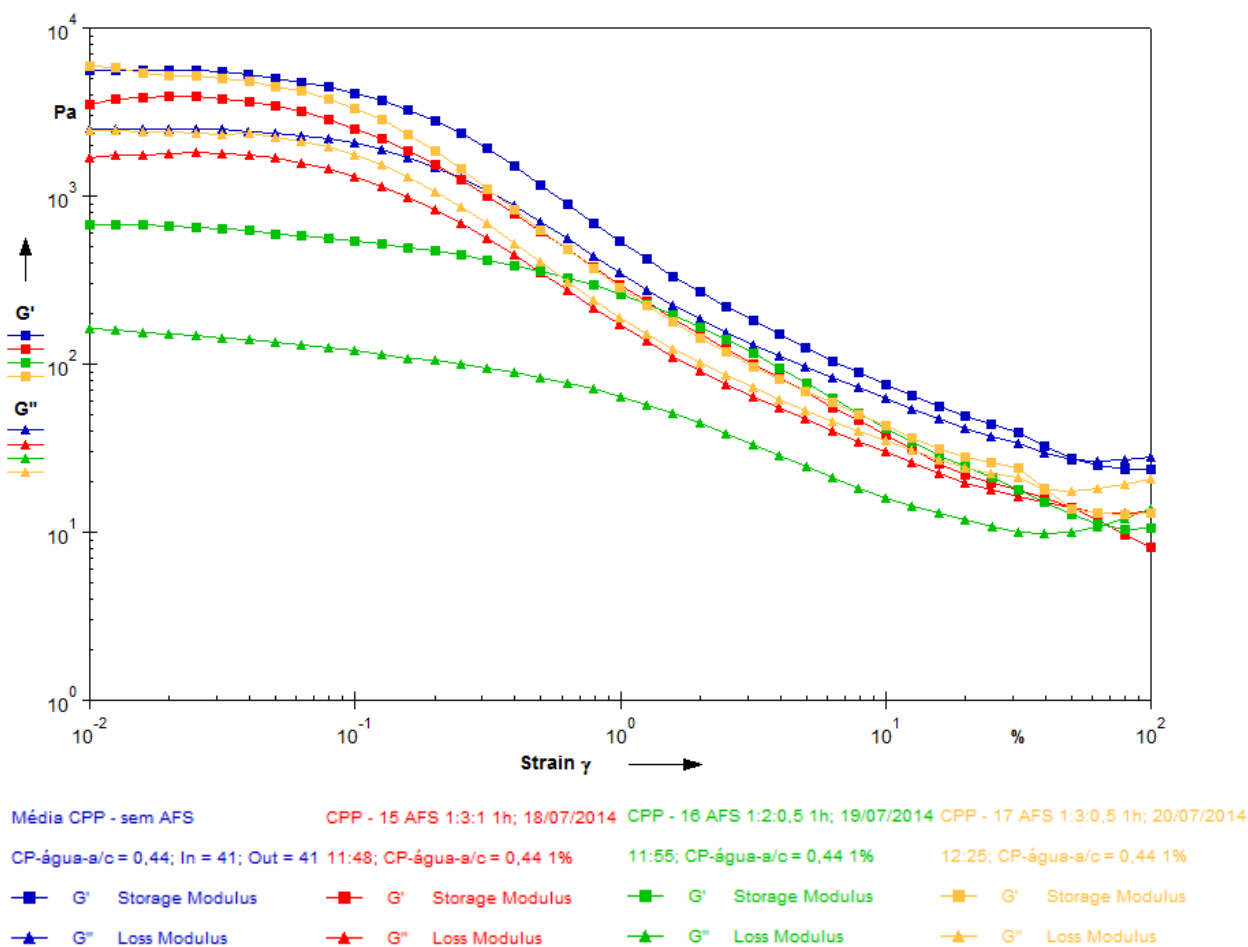


Figura 101 - G' e G'' em função da deformação para a pasta sem aditivo (azul), com aditivo AFS 15 (vermelho), aditivo AFS 16 (verde) e AFS 17 (amarelo).

A seguir os resultados de G' e G'' em função da tensão (τ) obtida pelo reômetro na varredura de amplitude.

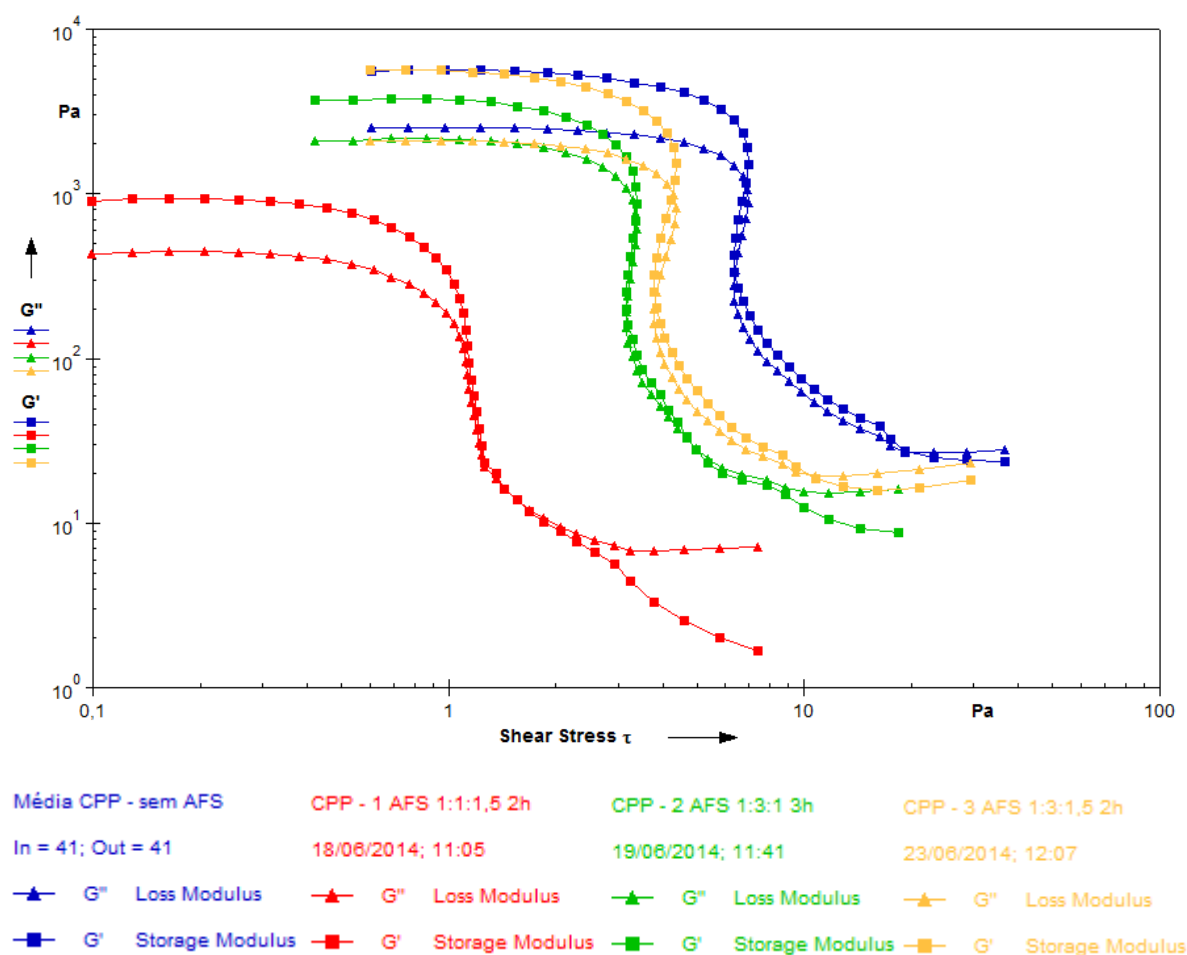


Figura 102 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho), AFS 2 (verde) e com aditivo AFS 3 (amarelo).

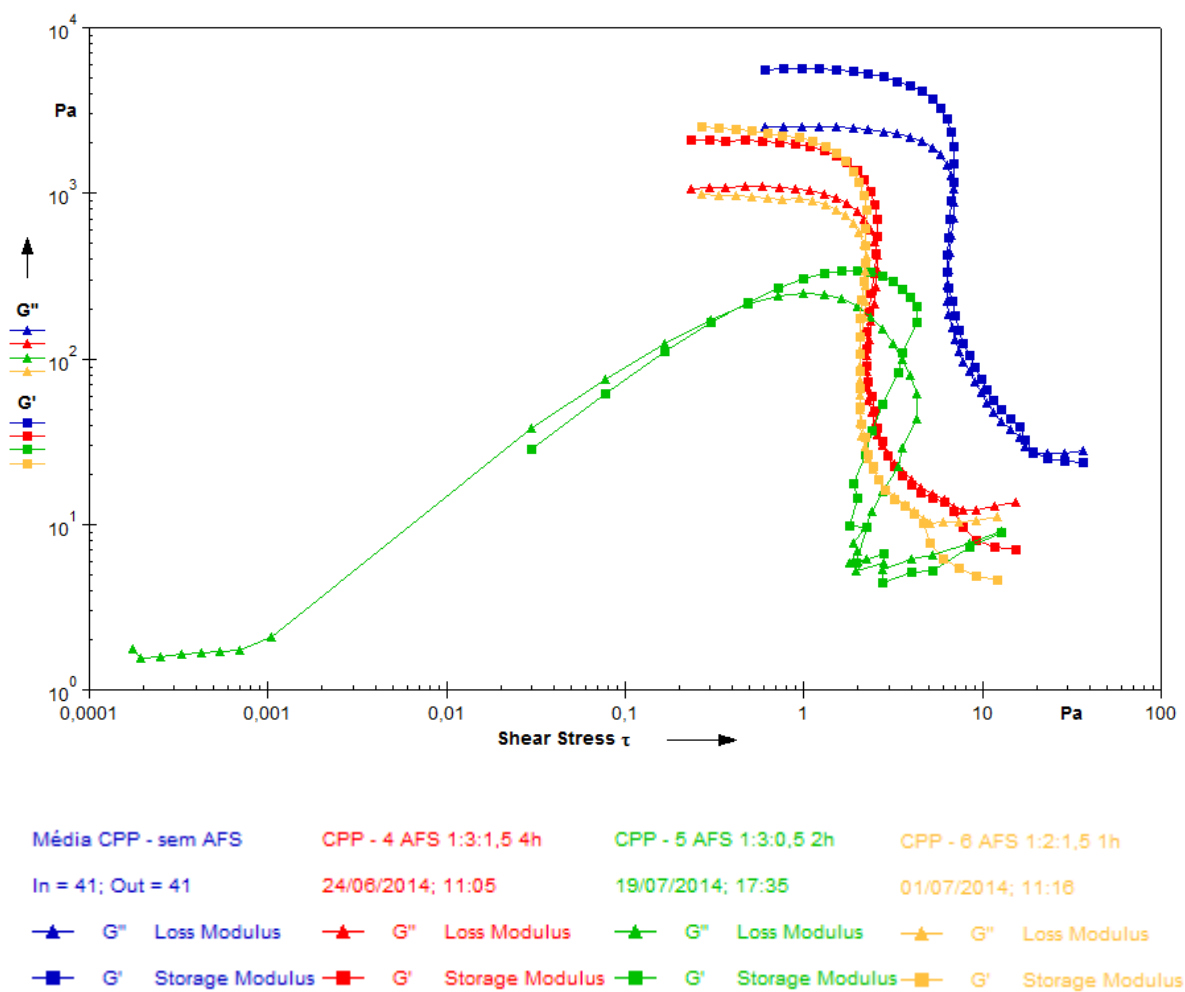


Figura 103 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 4 (vermelho), AFS 5 (verde) e com aditivo AFS 6 (amarelo).

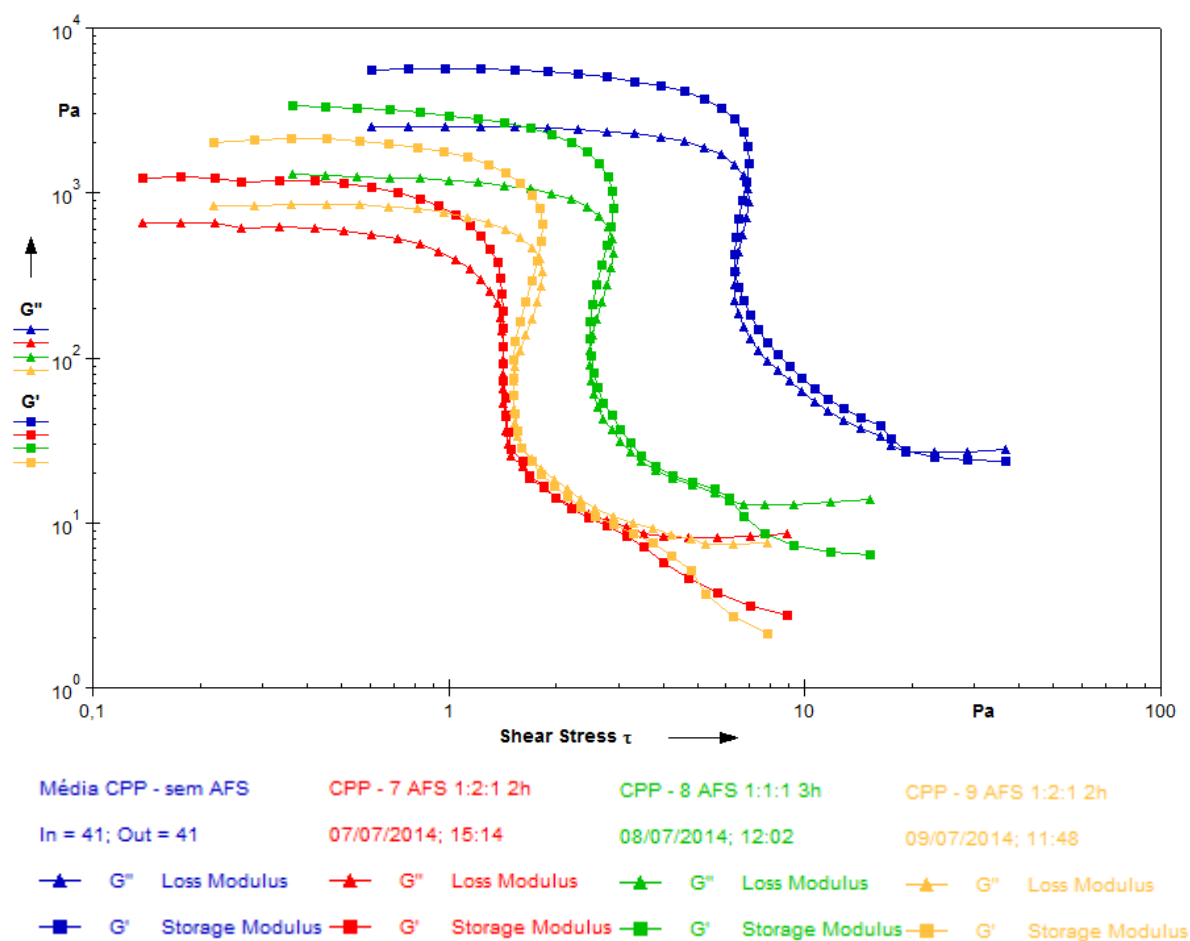


Figura 104 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho), AFS 8 (verde) e com aditivo AFS 9 (amarelo).

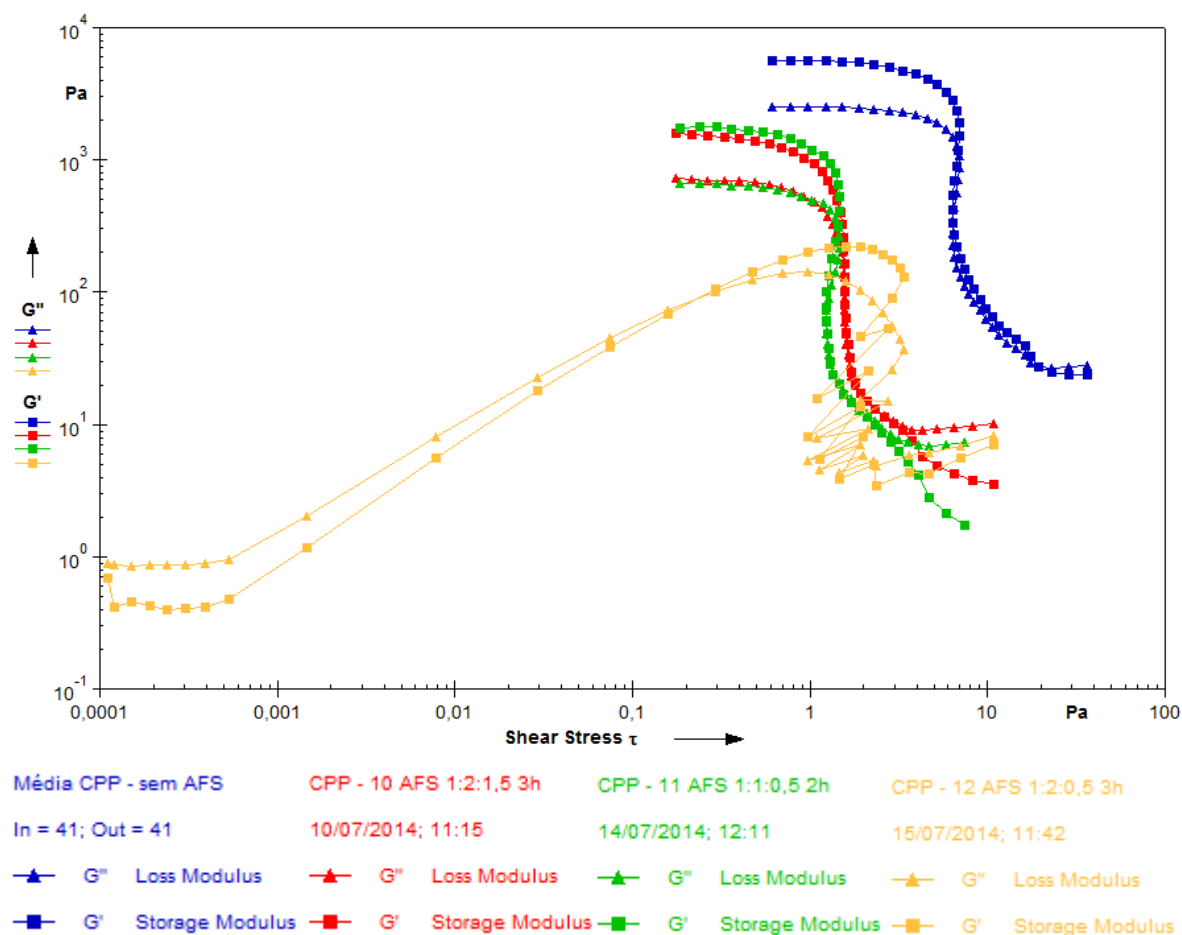


Figura 105 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 10 (vermelho), AFS 11 (verde) e com aditivo AFS 12 (amarelo).

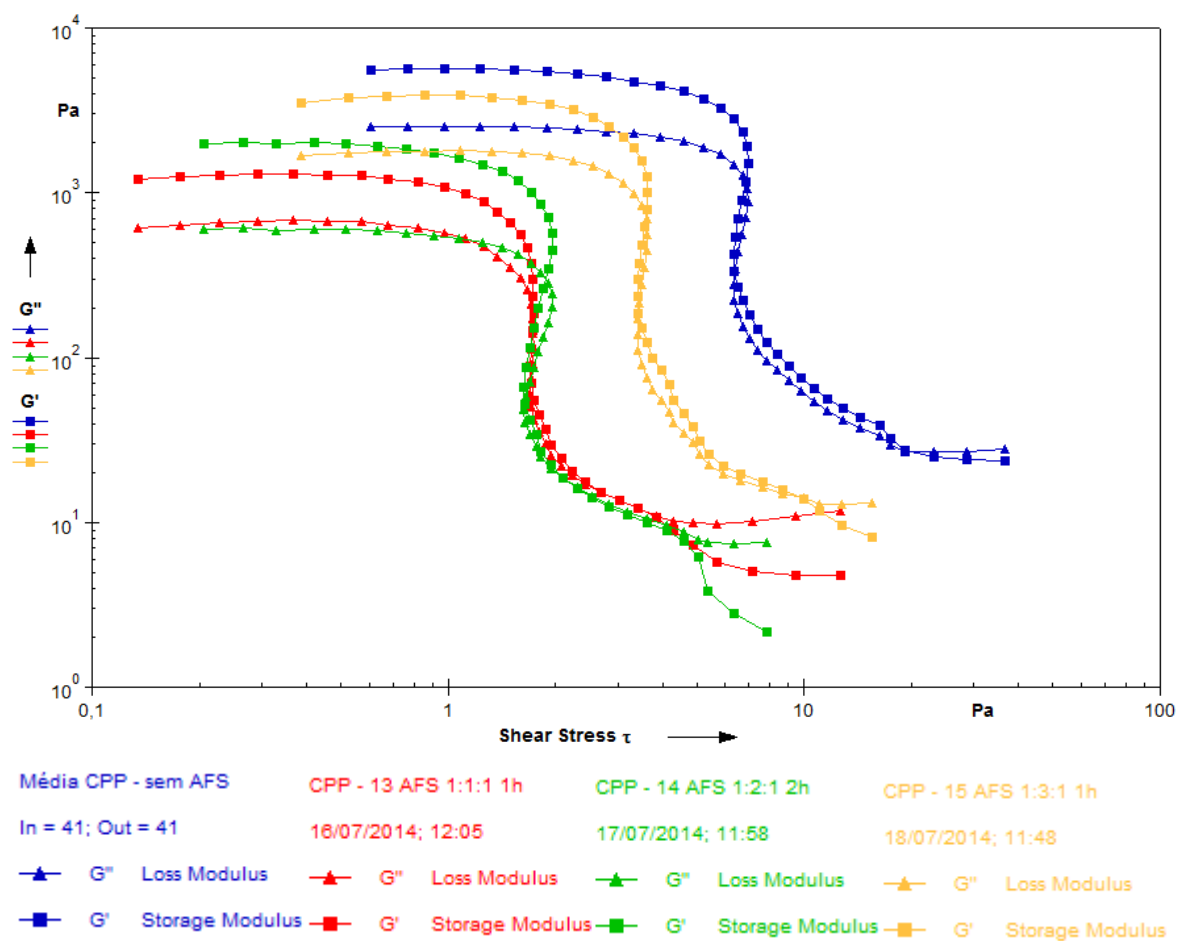


Figura 106 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho), AFS 14 (verde) e com aditivo AFS 15 (amarelo).

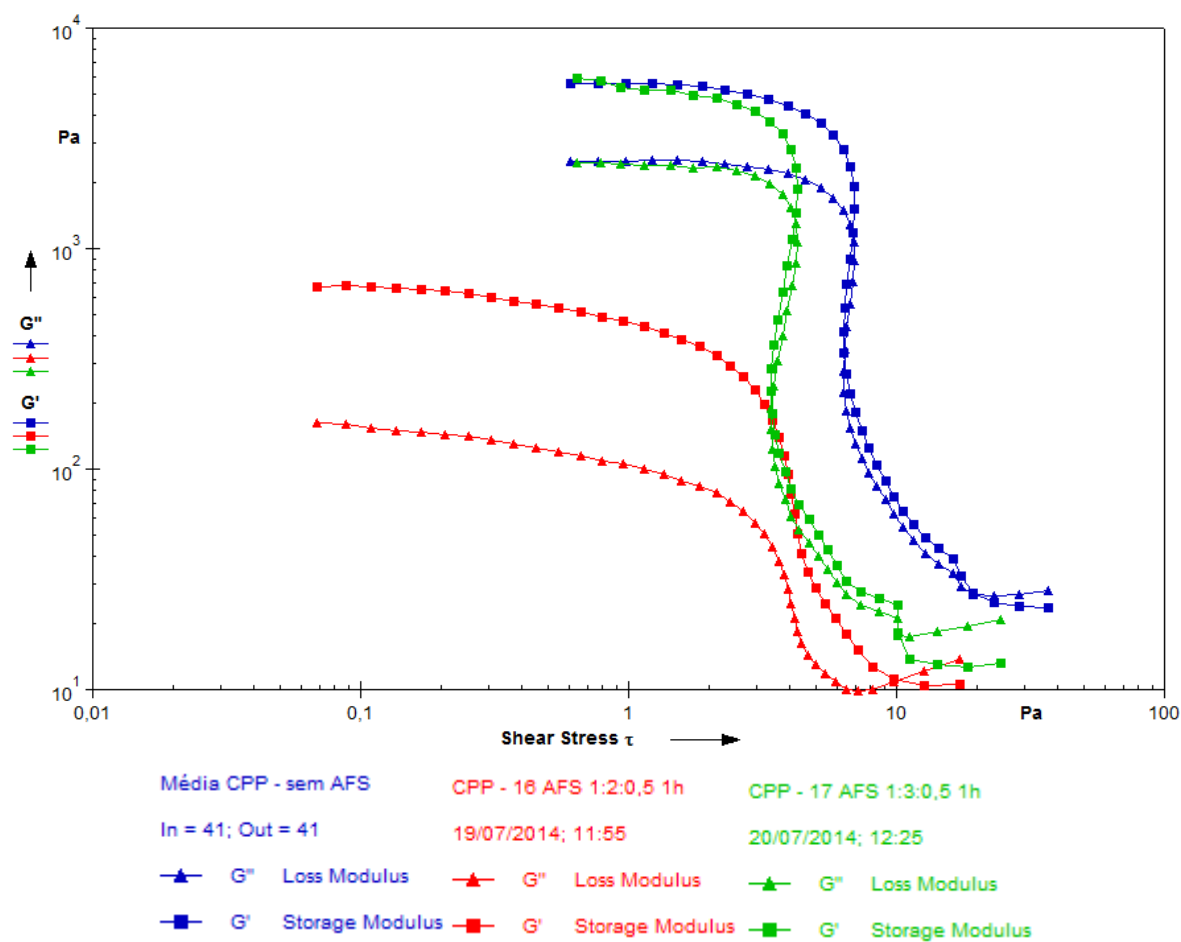


Figura 107 - G' e G'' em função da tensão de cisalhamento para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 16 (vermelho) e AFS 17 (verde).

ANEXO III

Os resultados de viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) obtidos pelo reômetro na varredura de frequência estão representados a seguir.

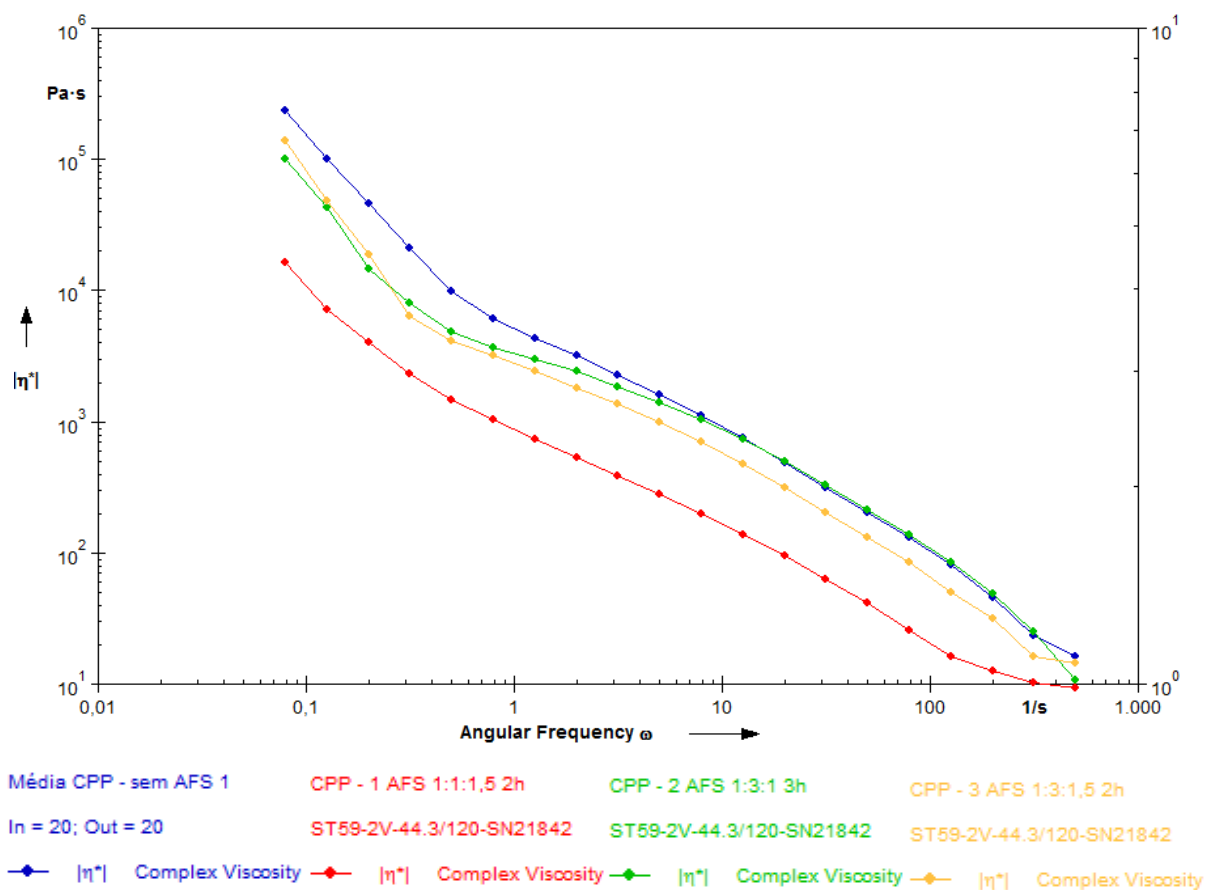


Figura 108 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho), AFS 2 (verde) e AFS 3 (amarelo).

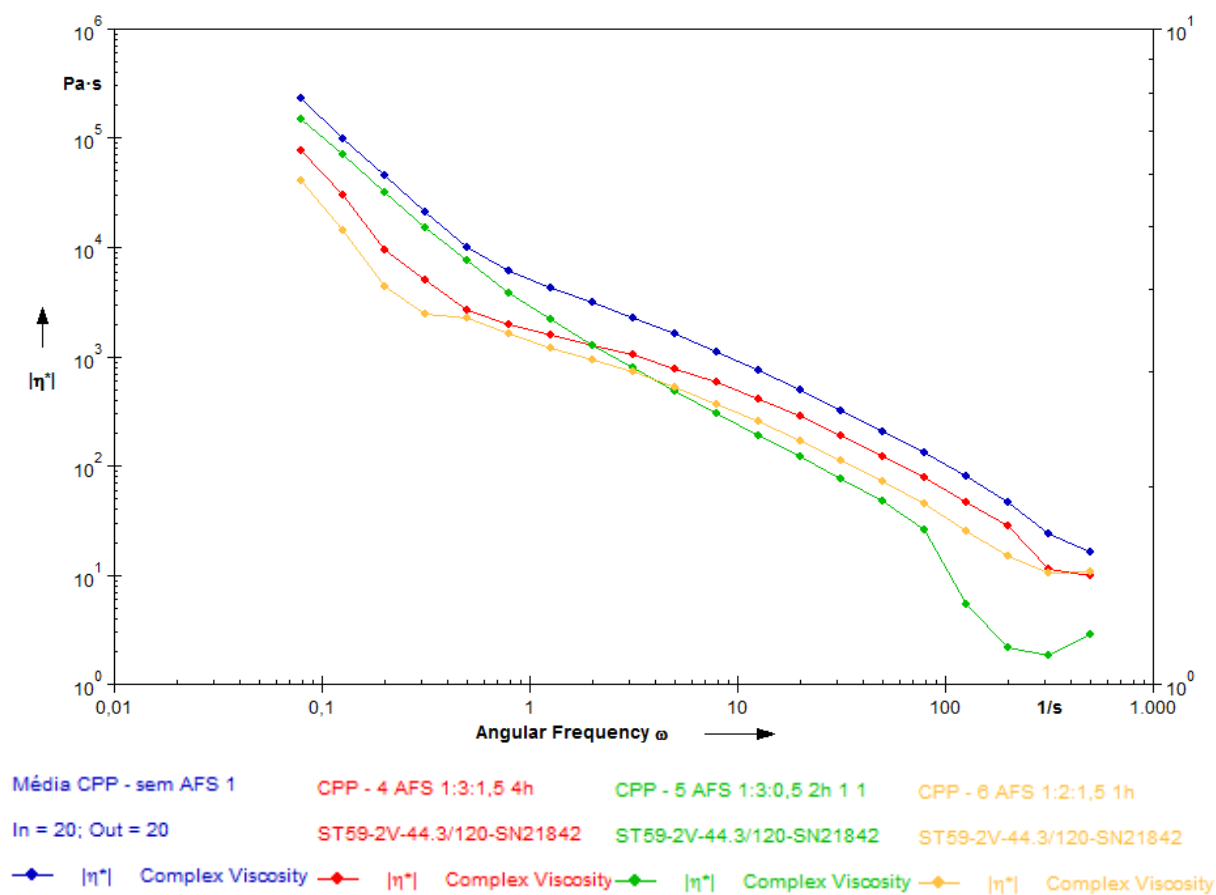


Figura 109 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 4 (vermelho), AFS 5 (verde) e AFS 6 (amarelo).

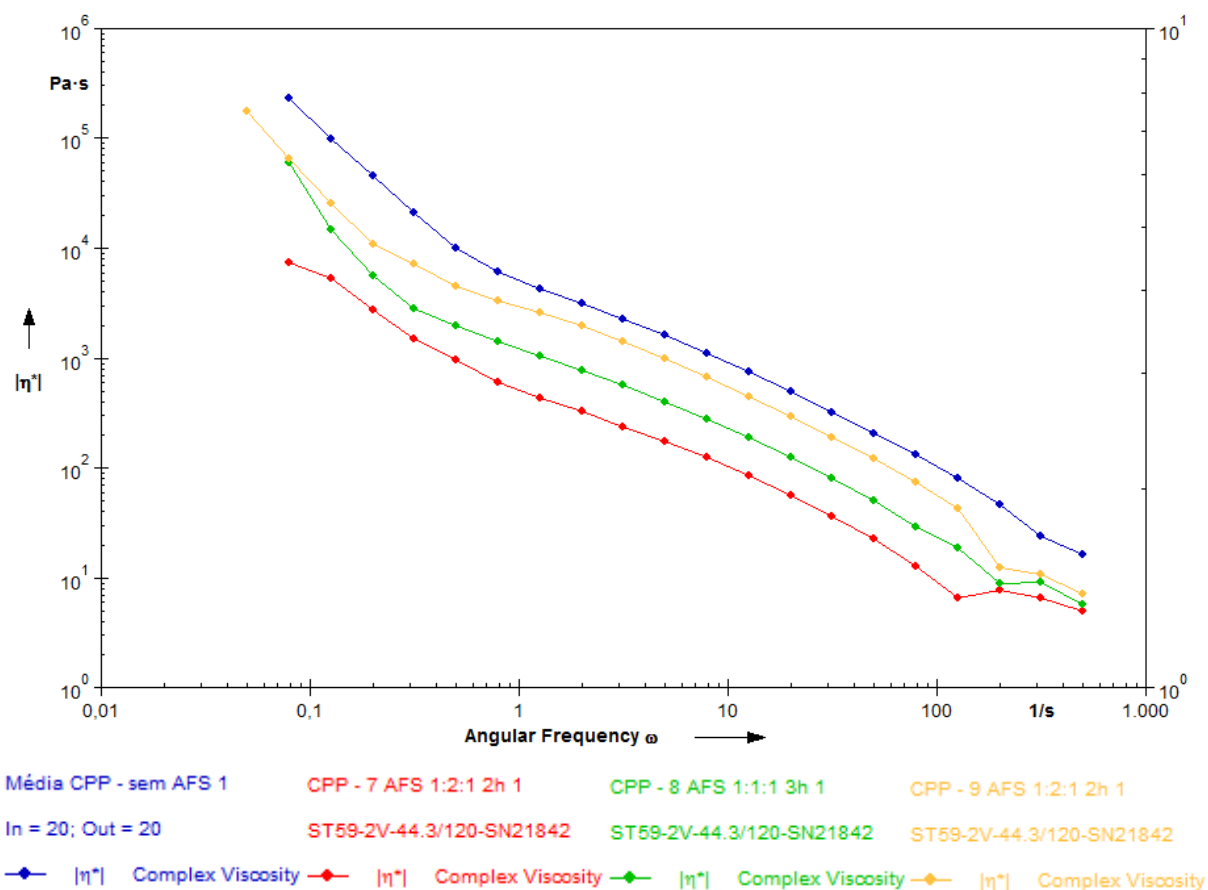


Figura 110 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho), AFS 8 (verde) e AFS 9 (amarelo).

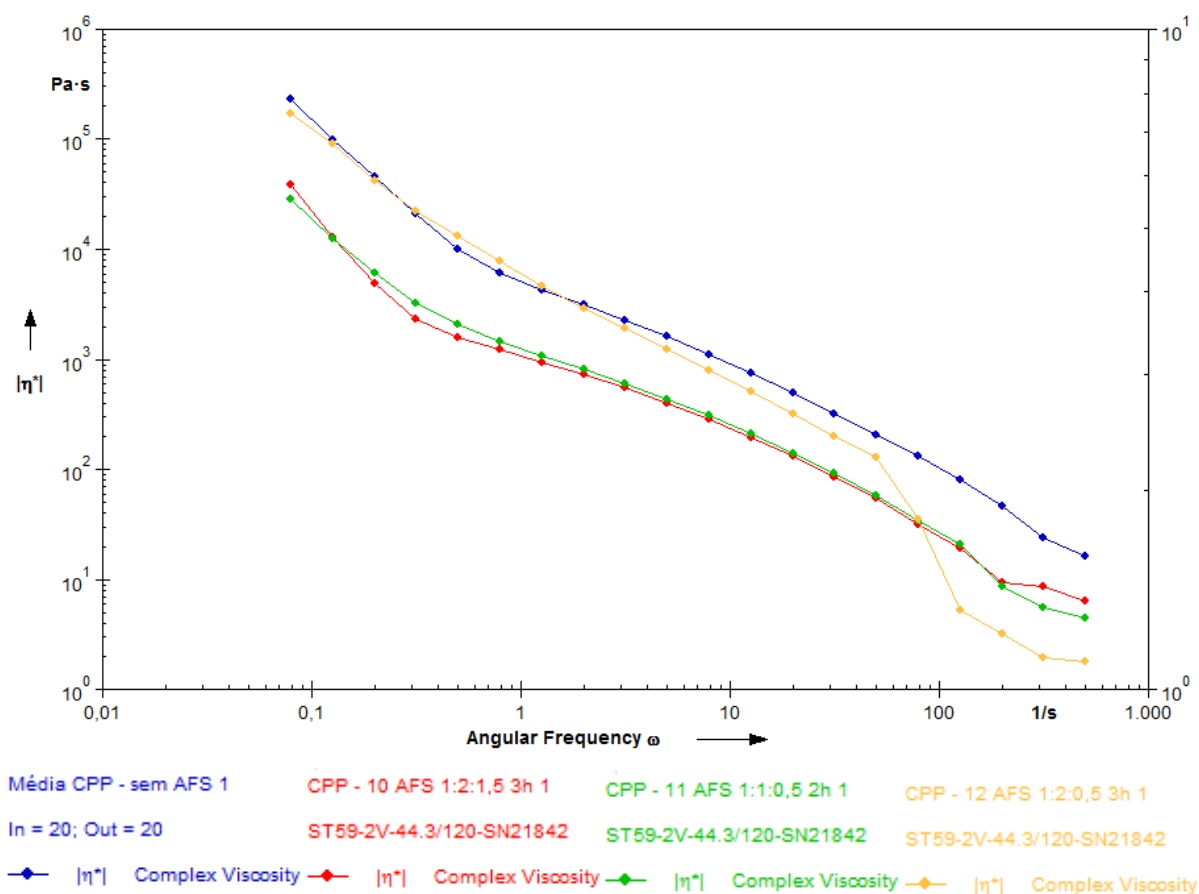


Figura 111 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 10 (vermelho), AFS 11 (verde) e AFS 12 (amarelo).

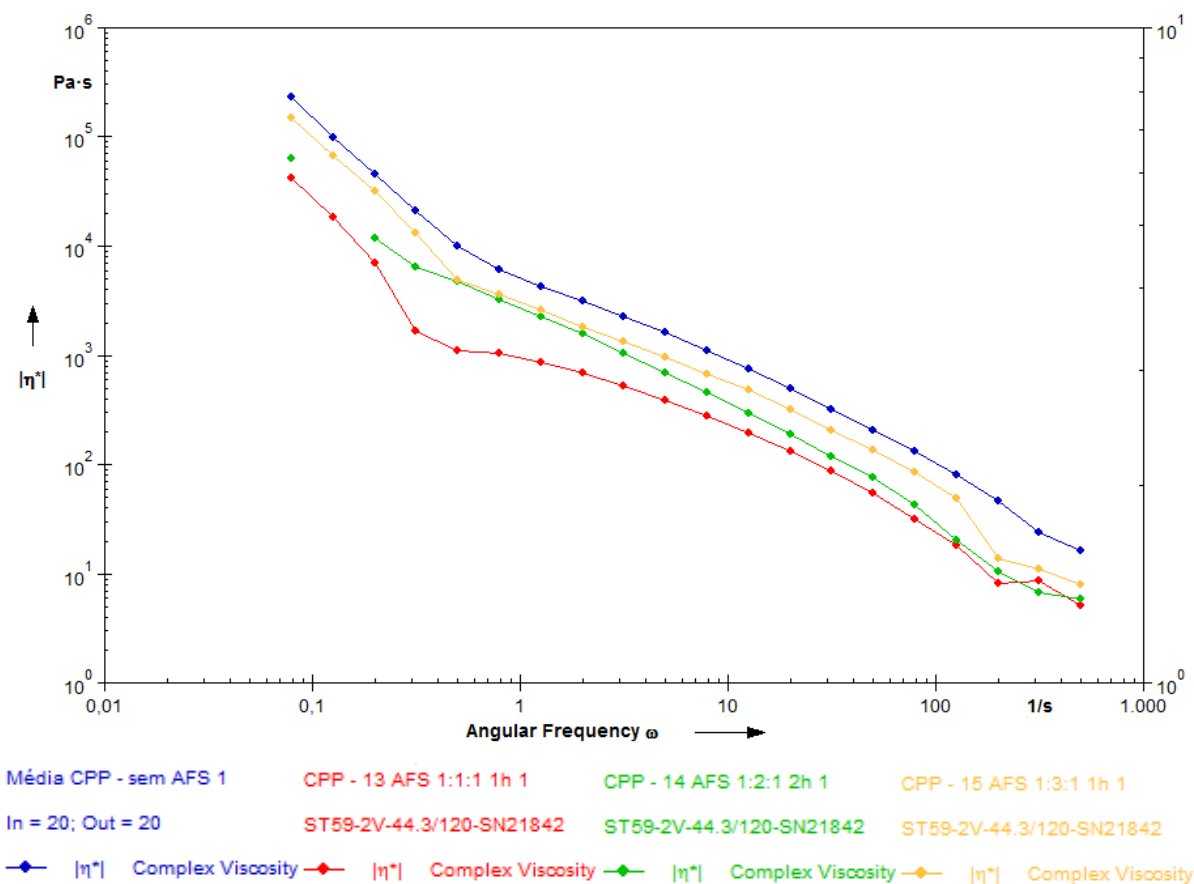


Figura 112 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho), AFS 14 (verde) e AFS 15 (amarelo).

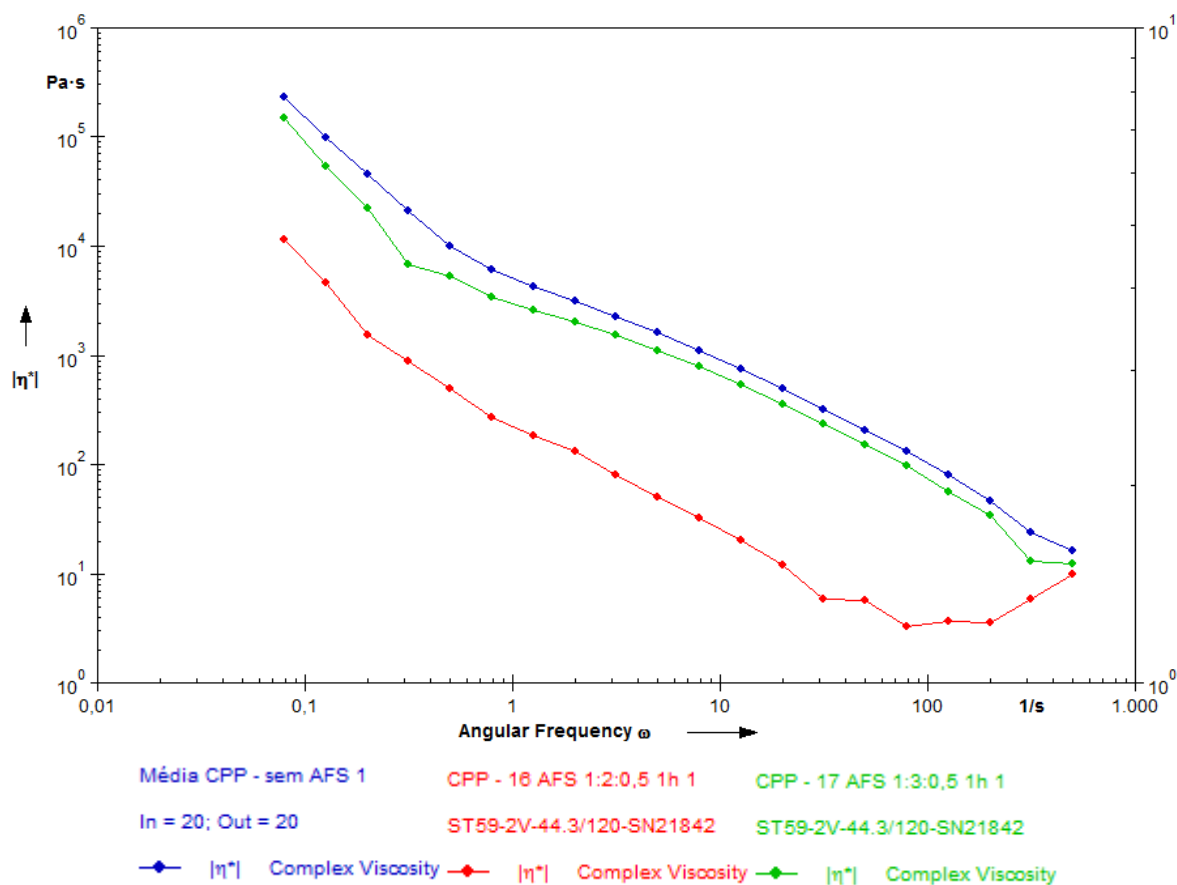


Figura 113 - Viscosidade complexa η^* em função da frequência angular (ω) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho) e AFS 2 (verde) e AFS 3 (amarelo).

ANEXO IV

Os resultados para Tixotropia estão representados a seguir.

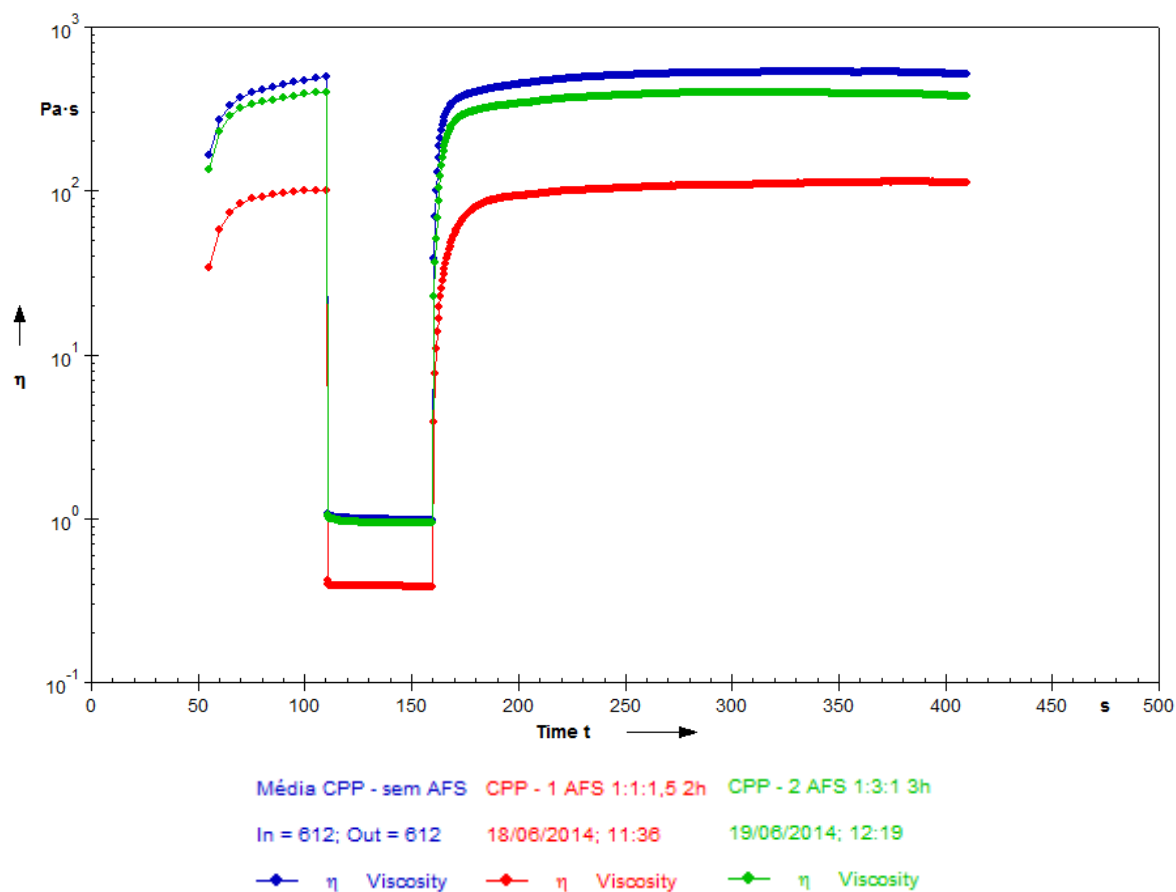


Figura 114 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho) e AFS 2 (verde).

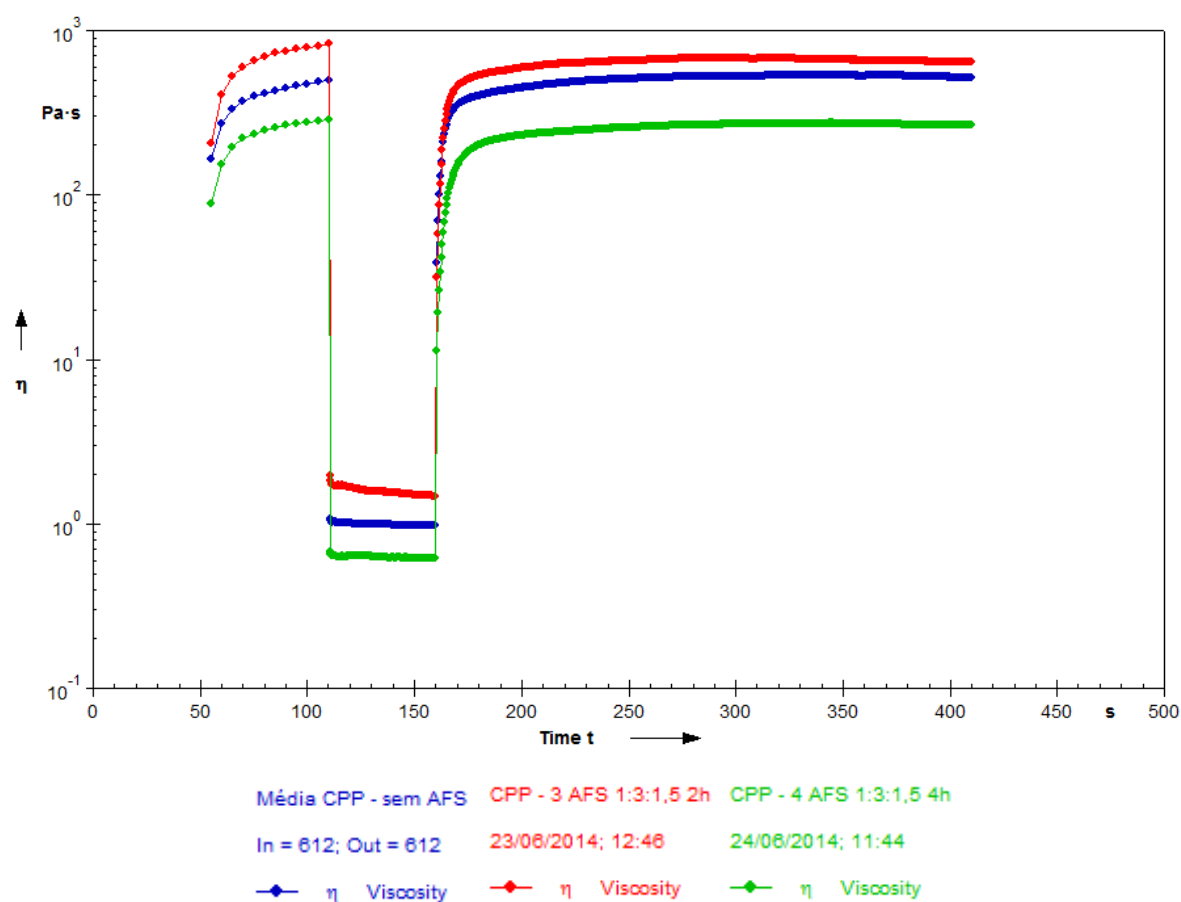


Figura 115 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e AFS 4 (verde).

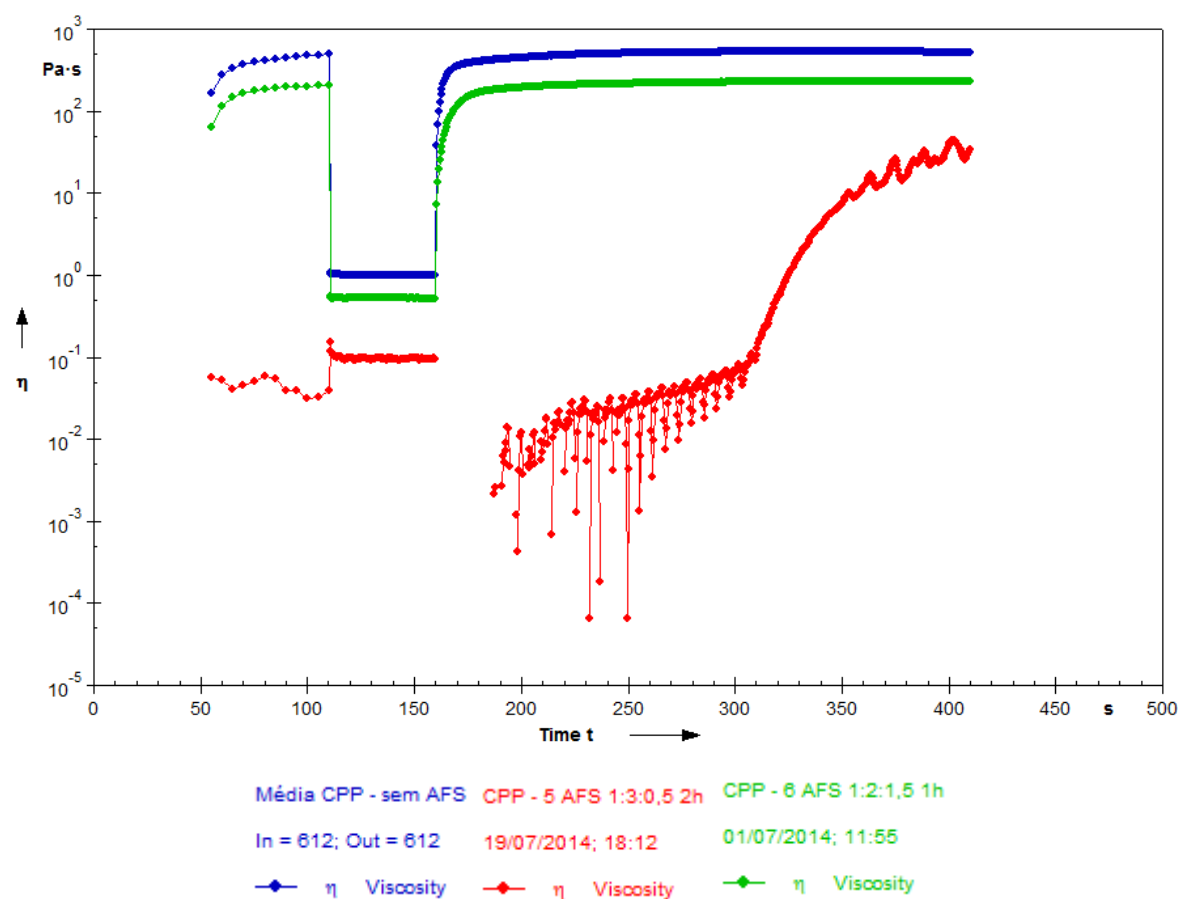


Figura 116 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e AFS 6 (verde).

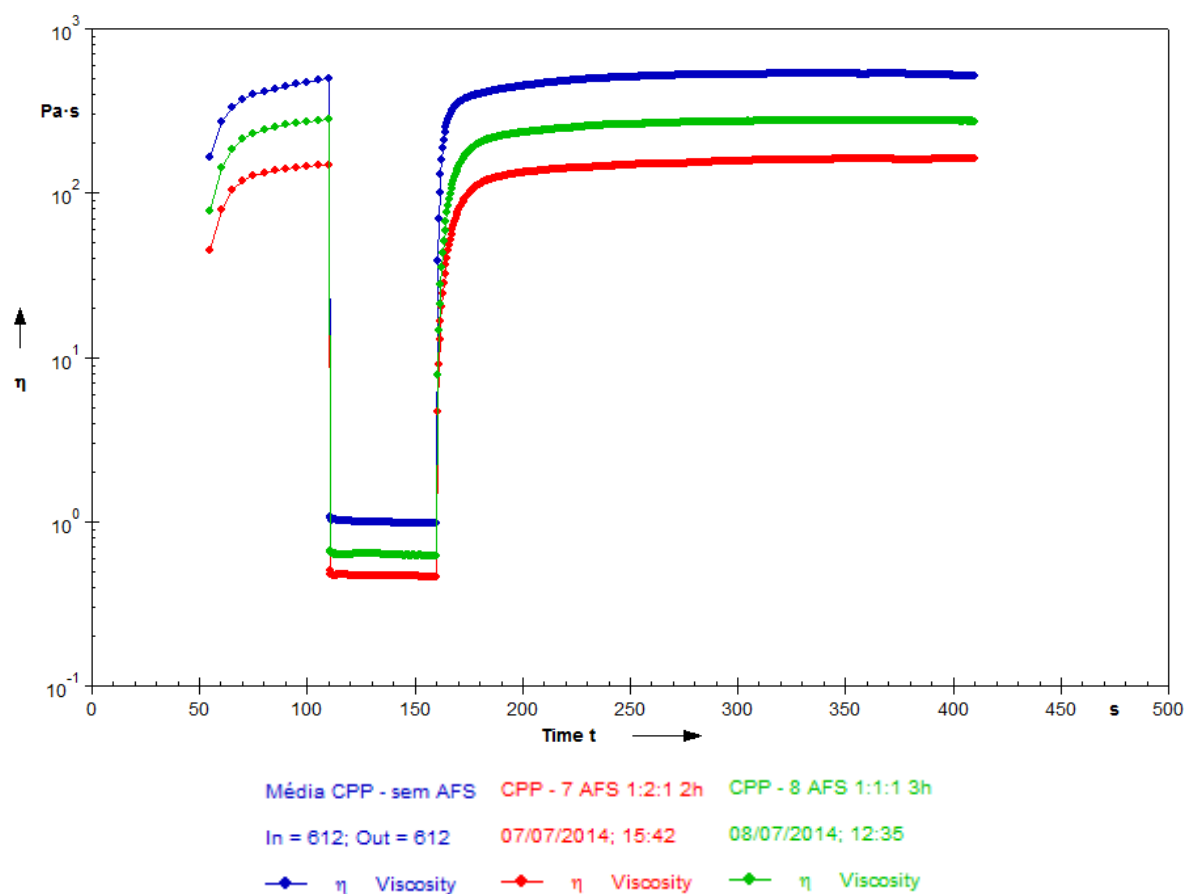


Figura 117 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho) e AFS 8 (verde).

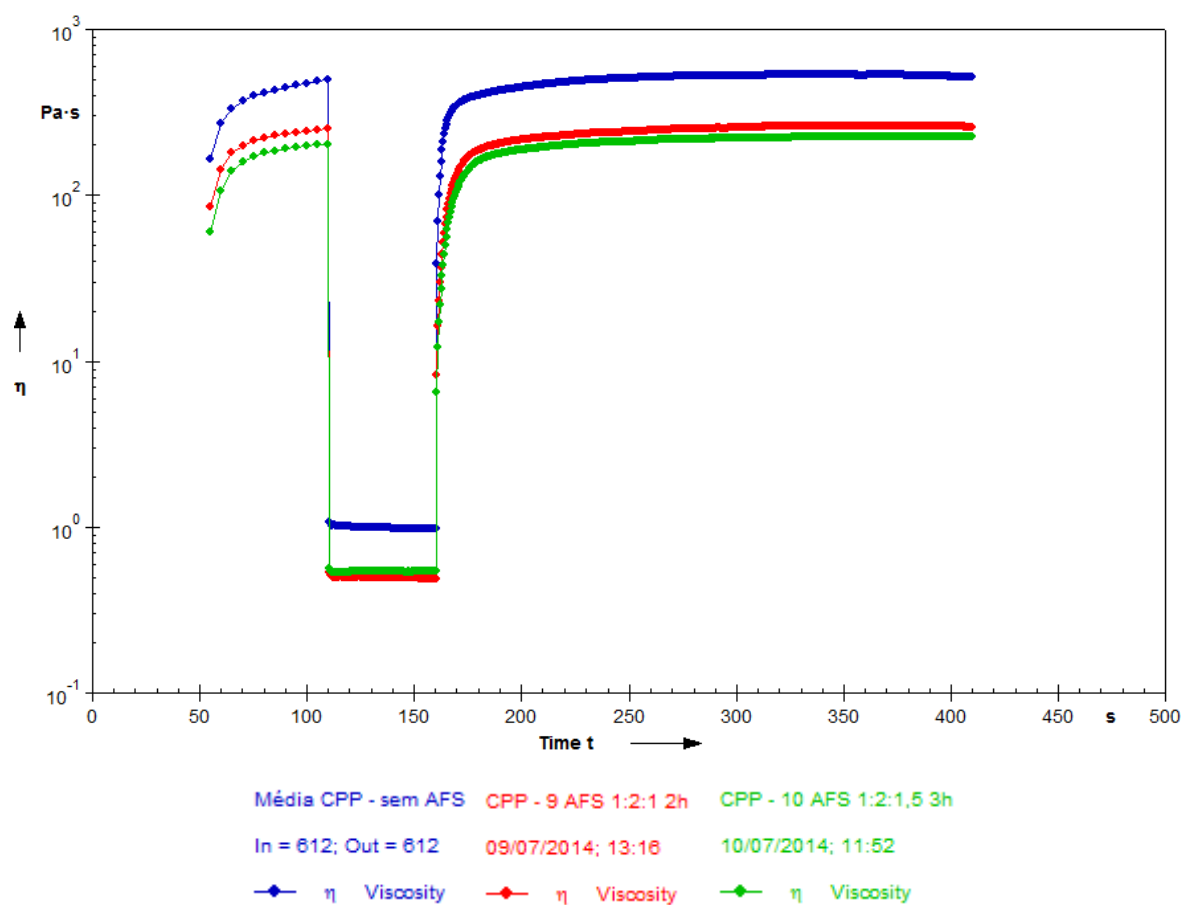


Figura 118 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 9 (vermelho) e AFS 10 (verde).

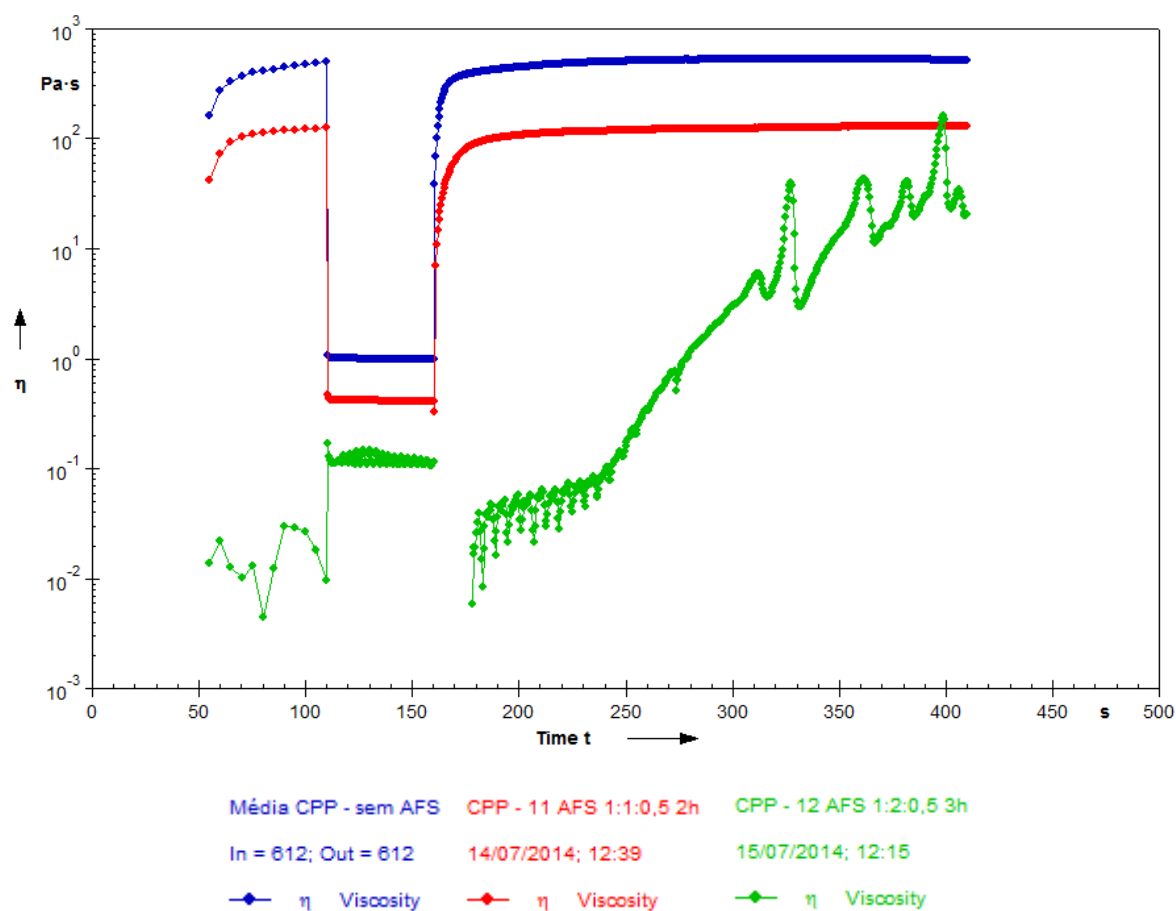


Figura 119 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 11 (vermelho) e AFS 12 (verde).

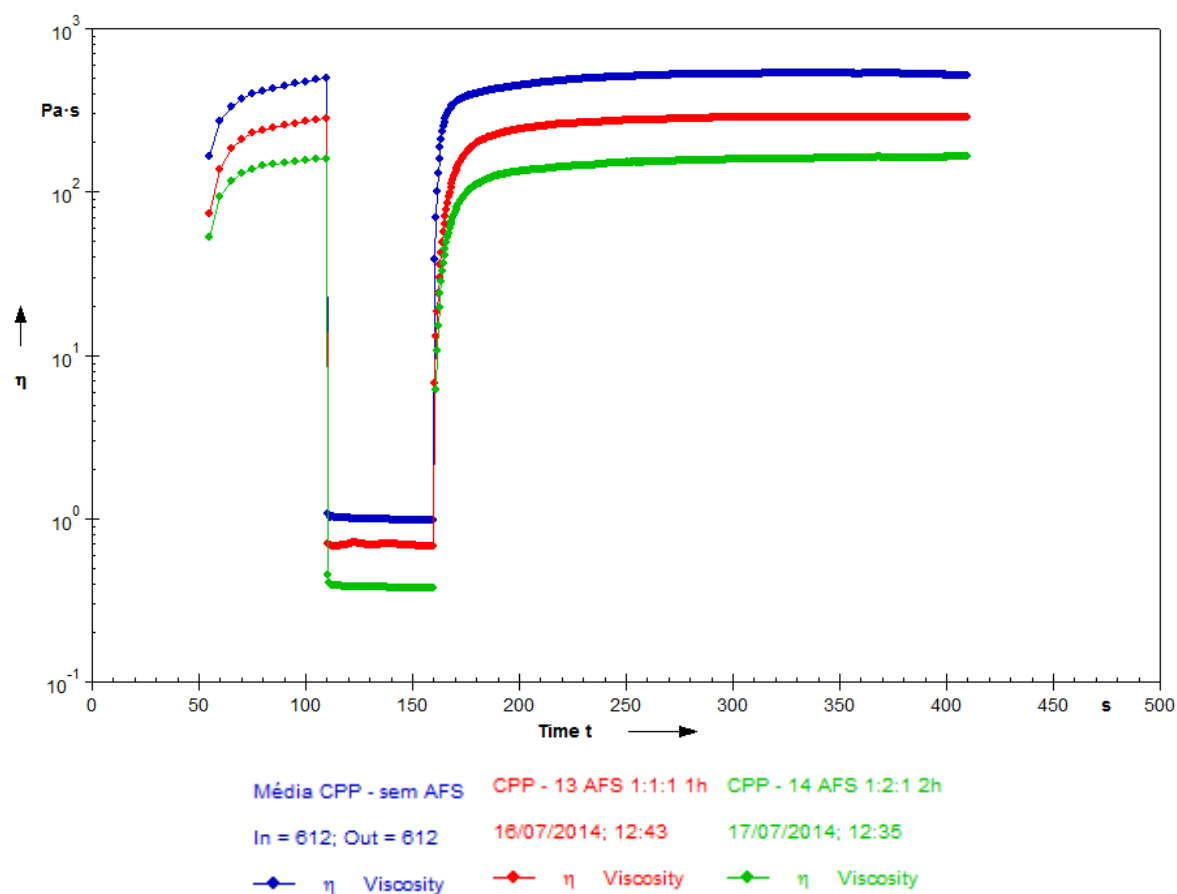


Figura 120 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho) e AFS 14 (verde).

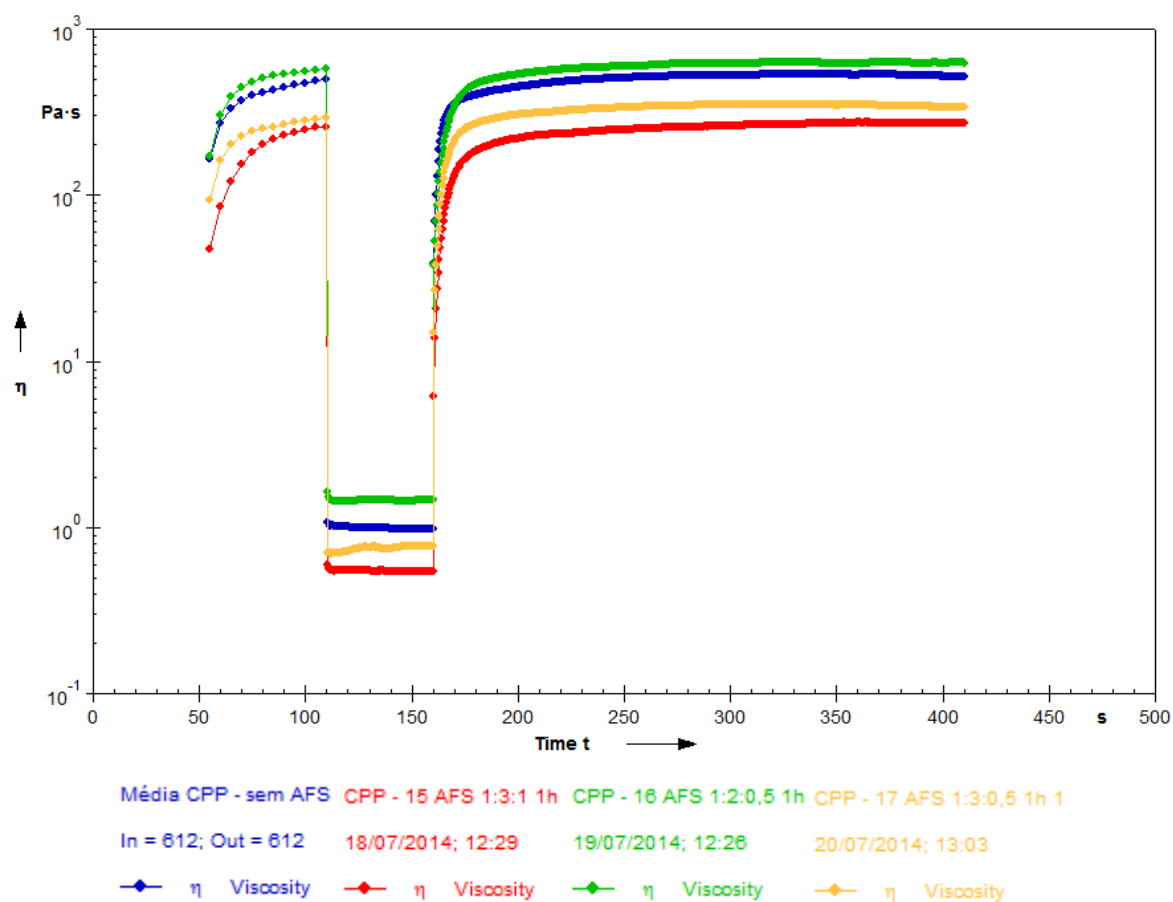


Figura 121 - Ensaio de tixotropia para as pastas sem aditivo (azul), com aditivo AFS 15 (vermelho), AFS 16 (verde) e AFS 17 (amarelo).

ANEXO V

Os resultados de tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) obtidos pelo reômetro na curva de fluxo estão representados a seguir.

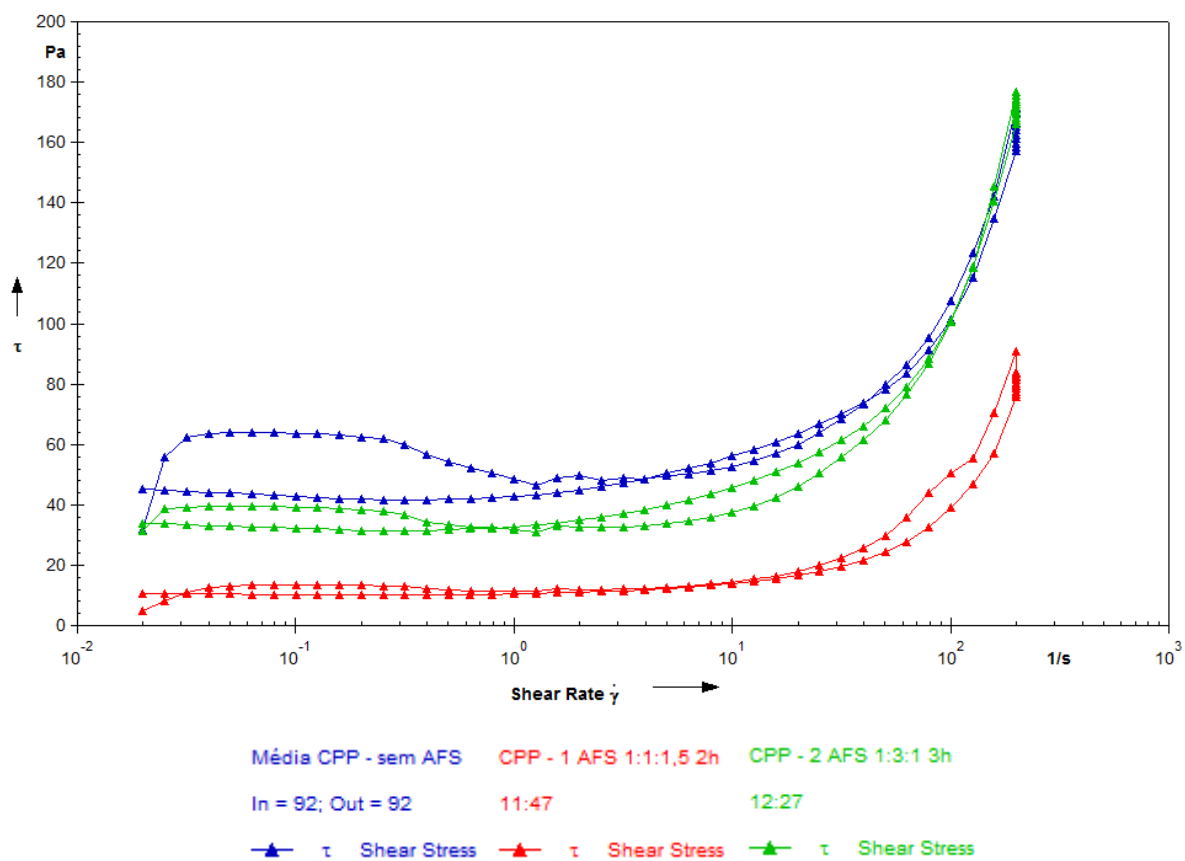


Figura 122 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho) e AFS 2 (verde).

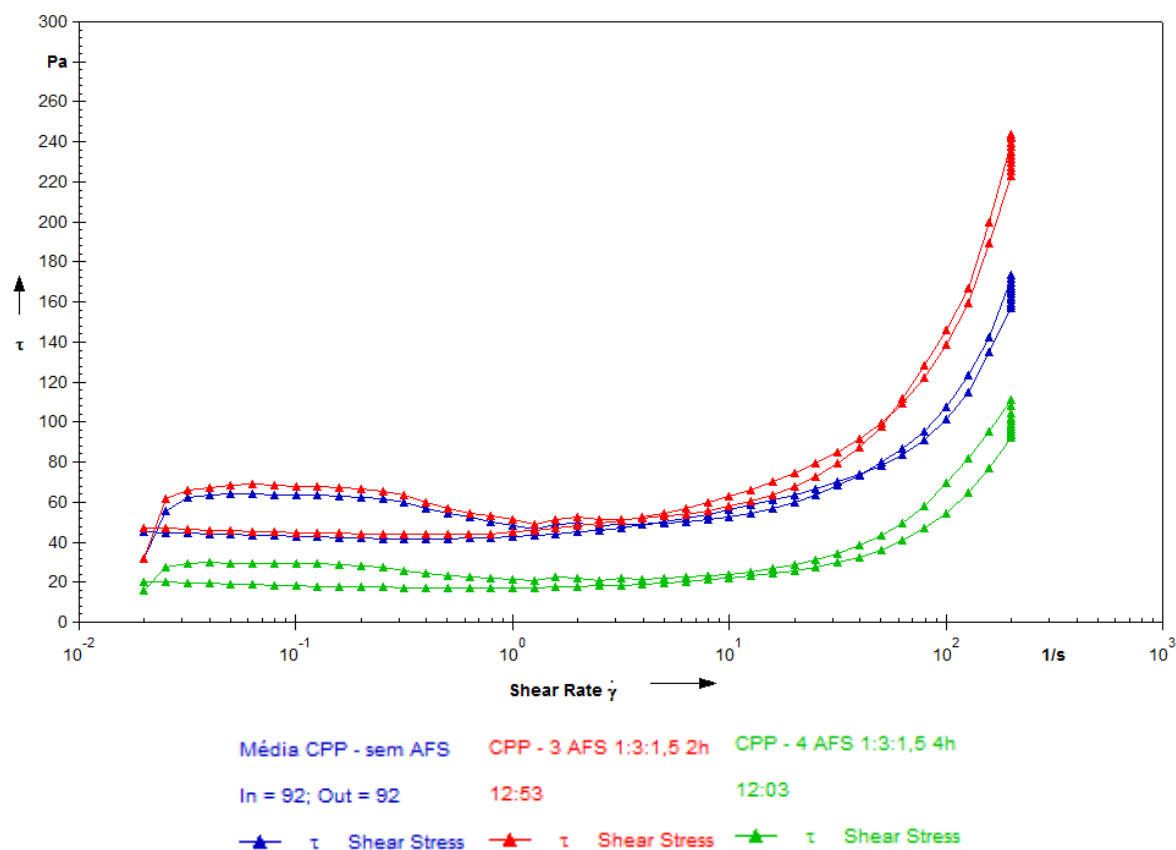


Figura 123 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e AFS 4 (verde).

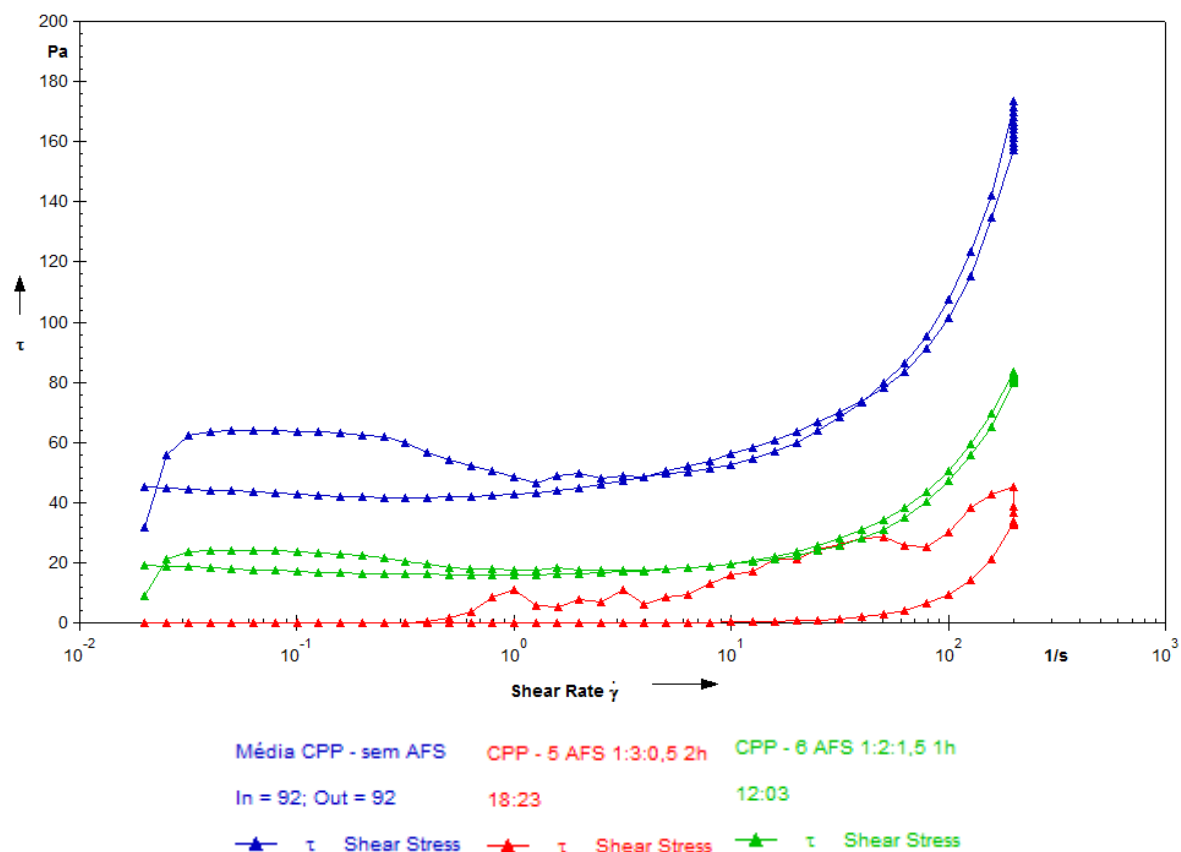


Figura 124 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e AFS 6 (verde).

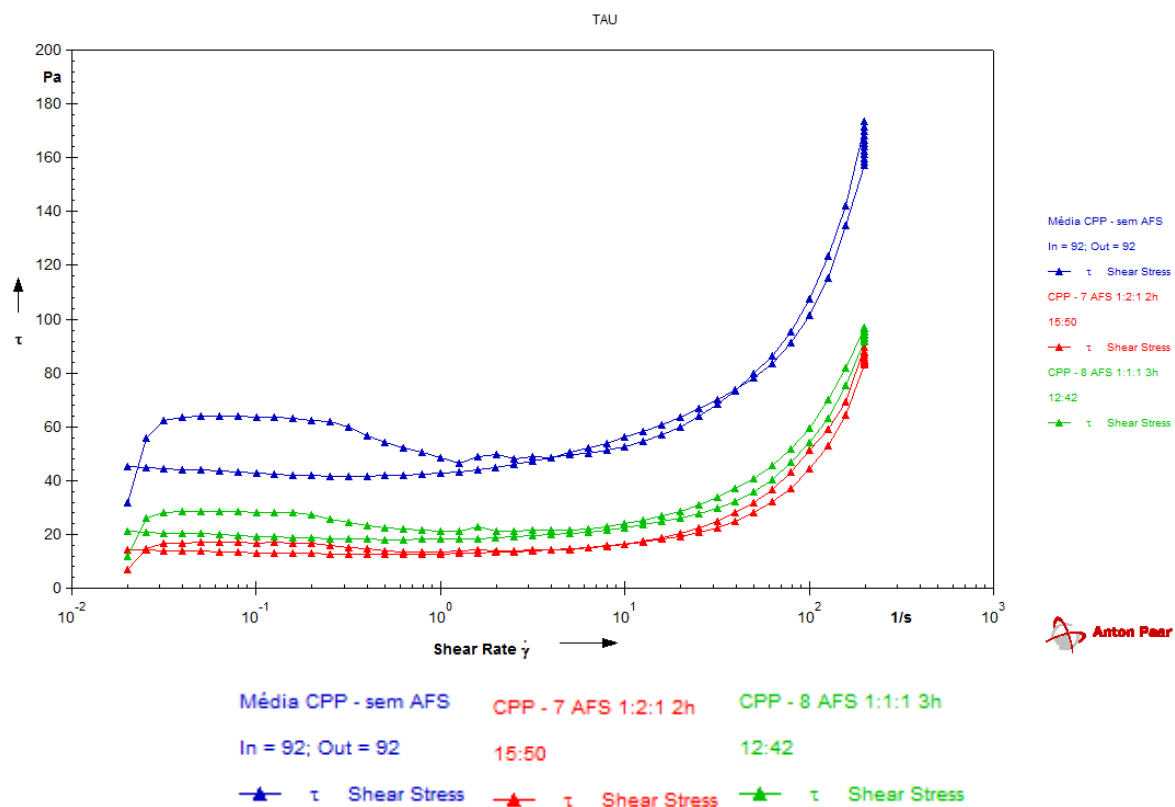


Figura 125 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho) e AFS 8 (verde).

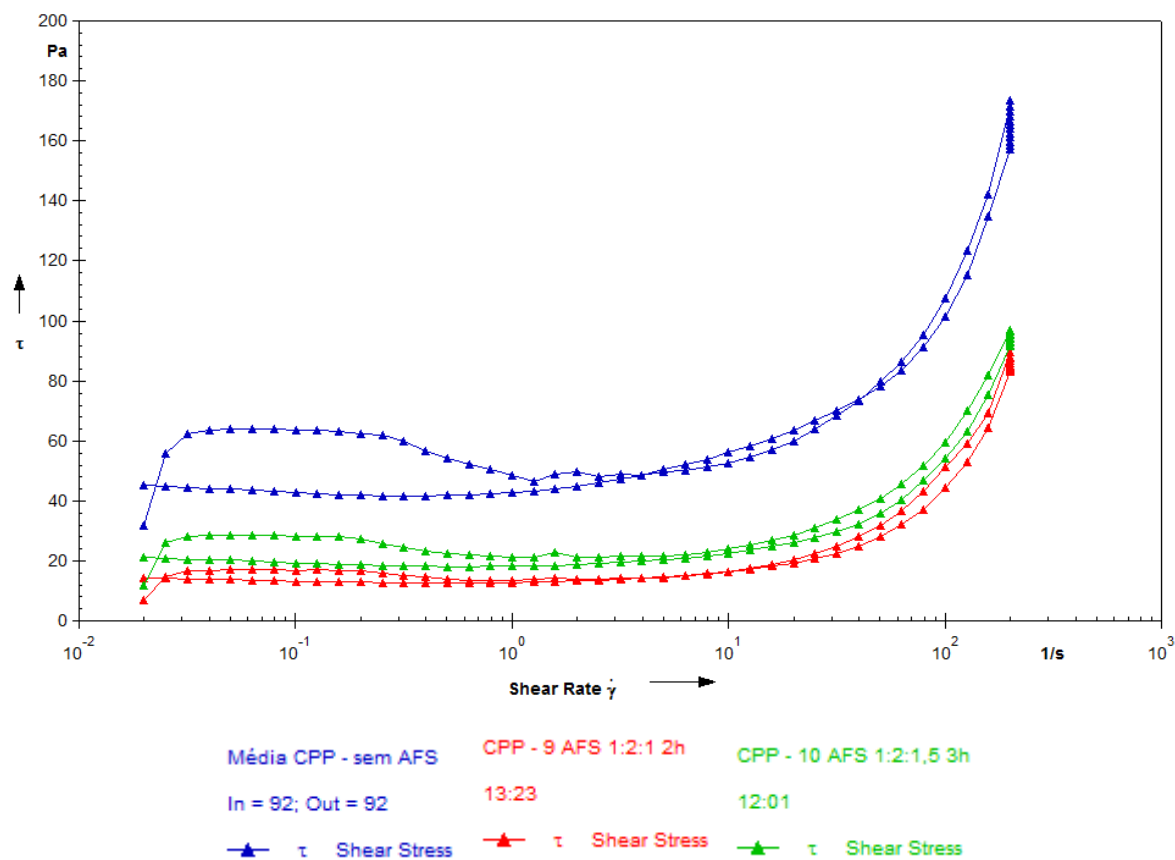


Figura 126 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 9 (vermelho) e AFS 10 (verde).

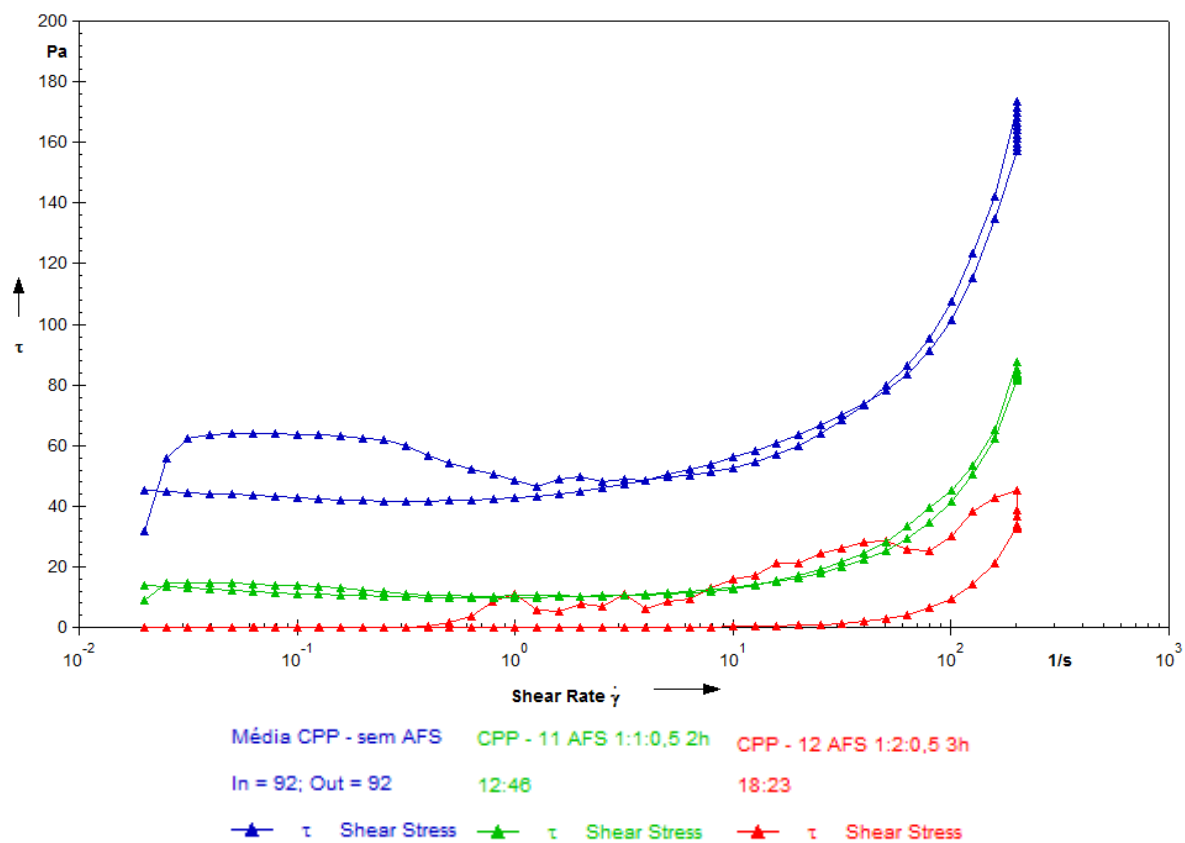


Figura 127 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 11 (verde) e AFS 12 (vermelho).

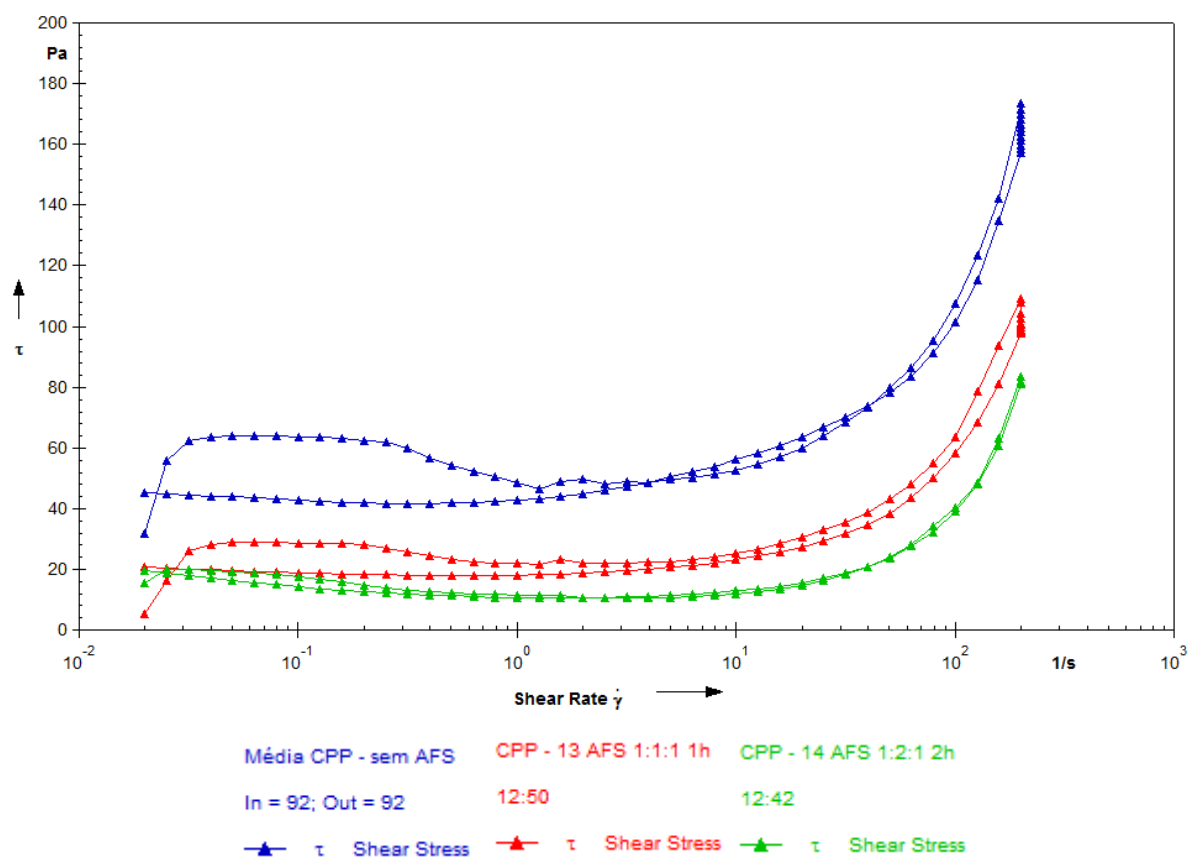


Figura 128 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho) e AFS 14 (verde).

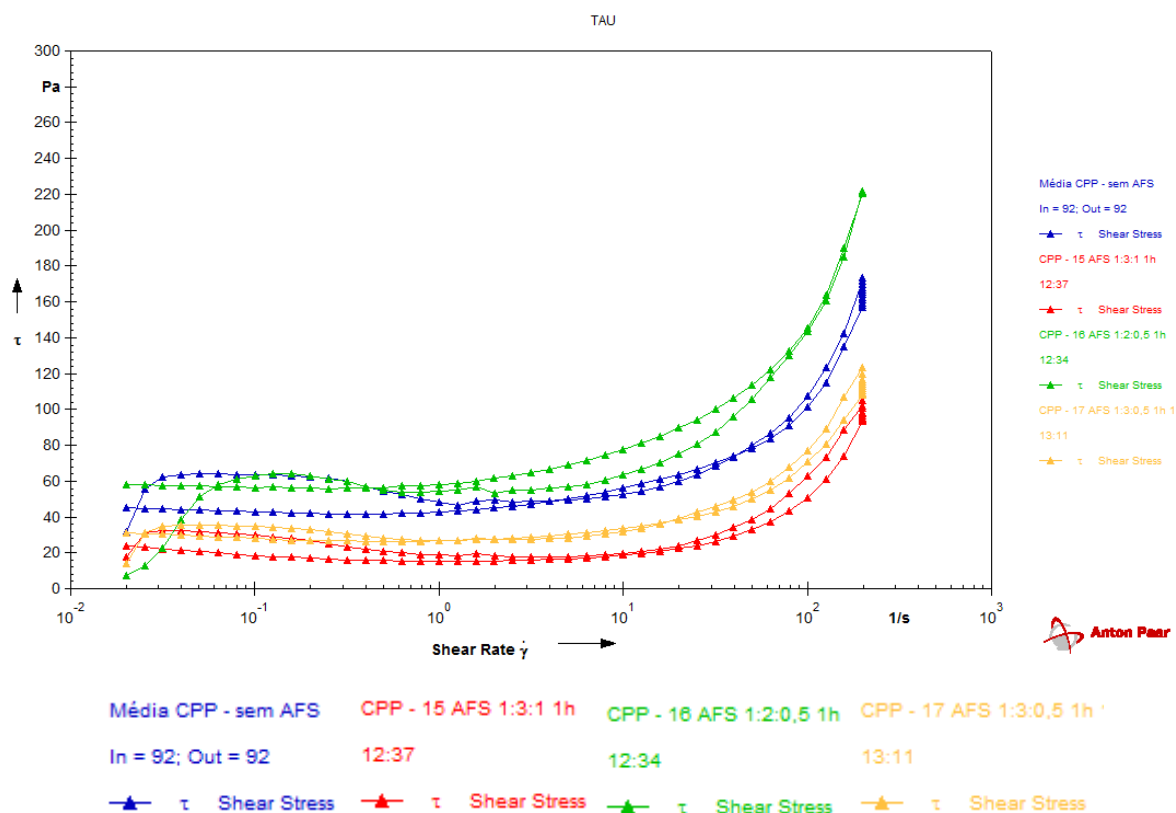


Figura 129 - Tensão (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 15 (vermelho), AFS 16 (verde) e AFS 17 (amarelo).

Os resultados viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) obtidos pelo reômetro na curva de fluxo estão representados a seguir.

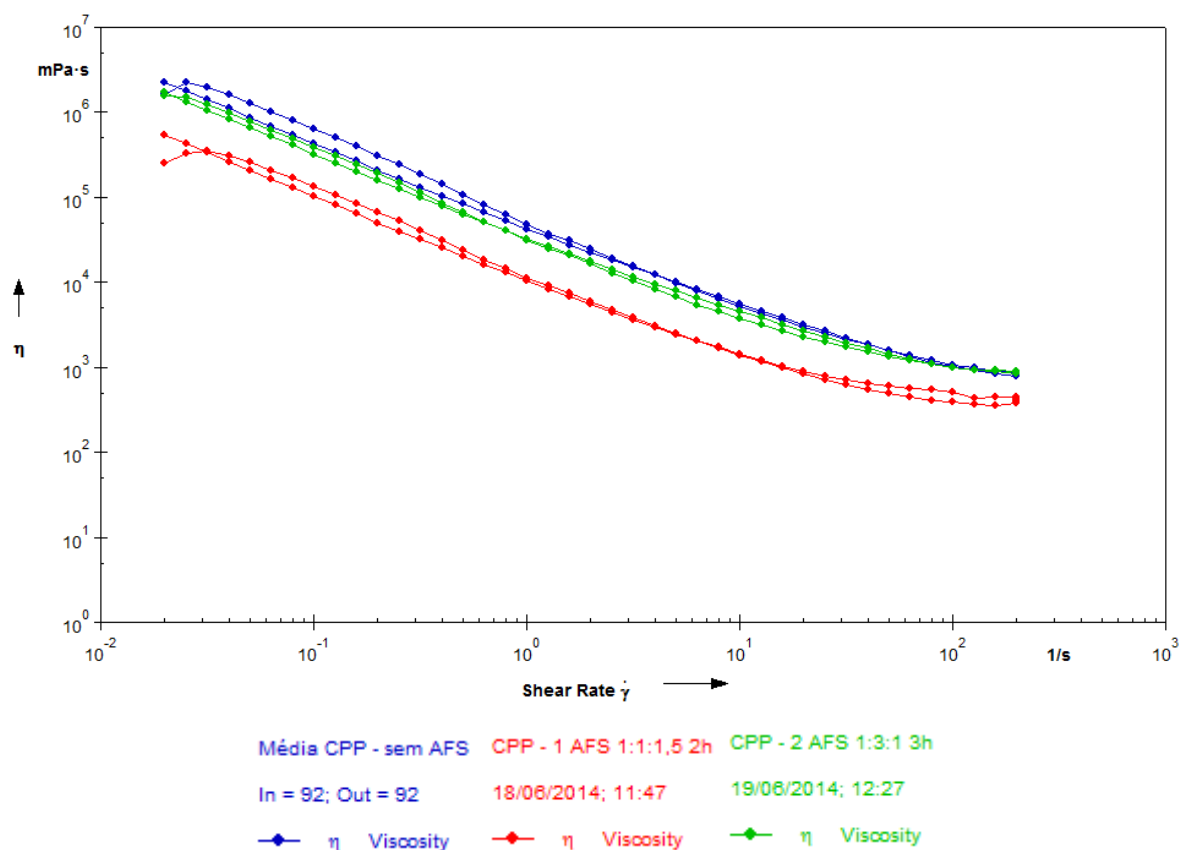


Figura 130 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 1 (vermelho) e AFS 2 (verde).

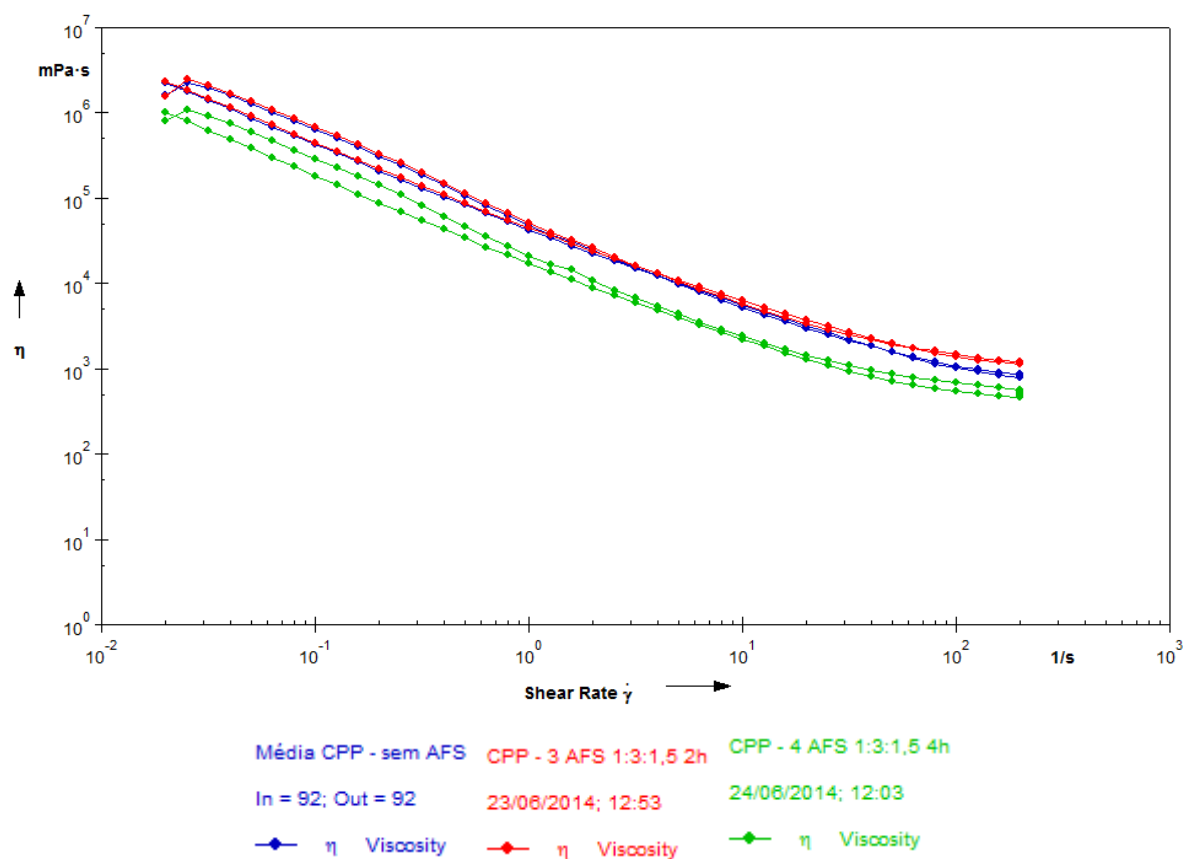


Figura 131 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 3 (vermelho) e AFS 4 (verde).

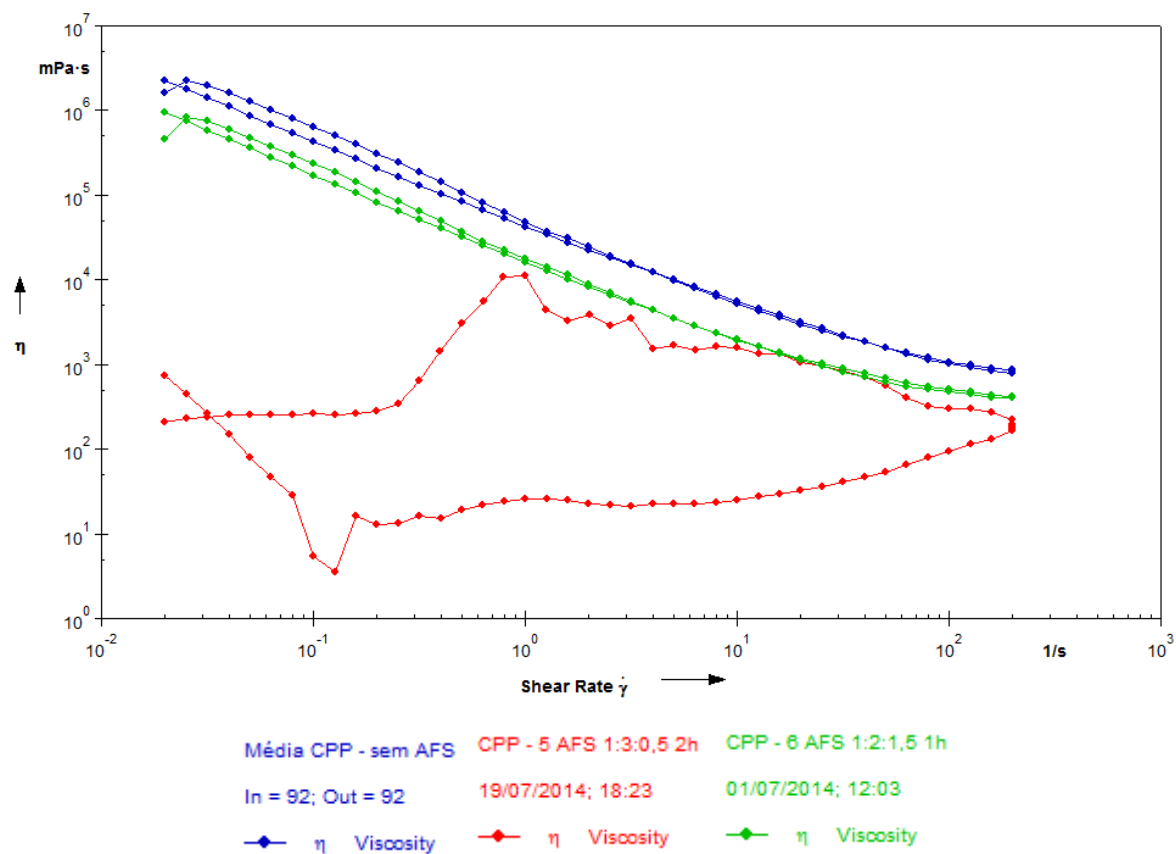


Figura 132 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 5 (vermelho) e AFS 6 (verde).

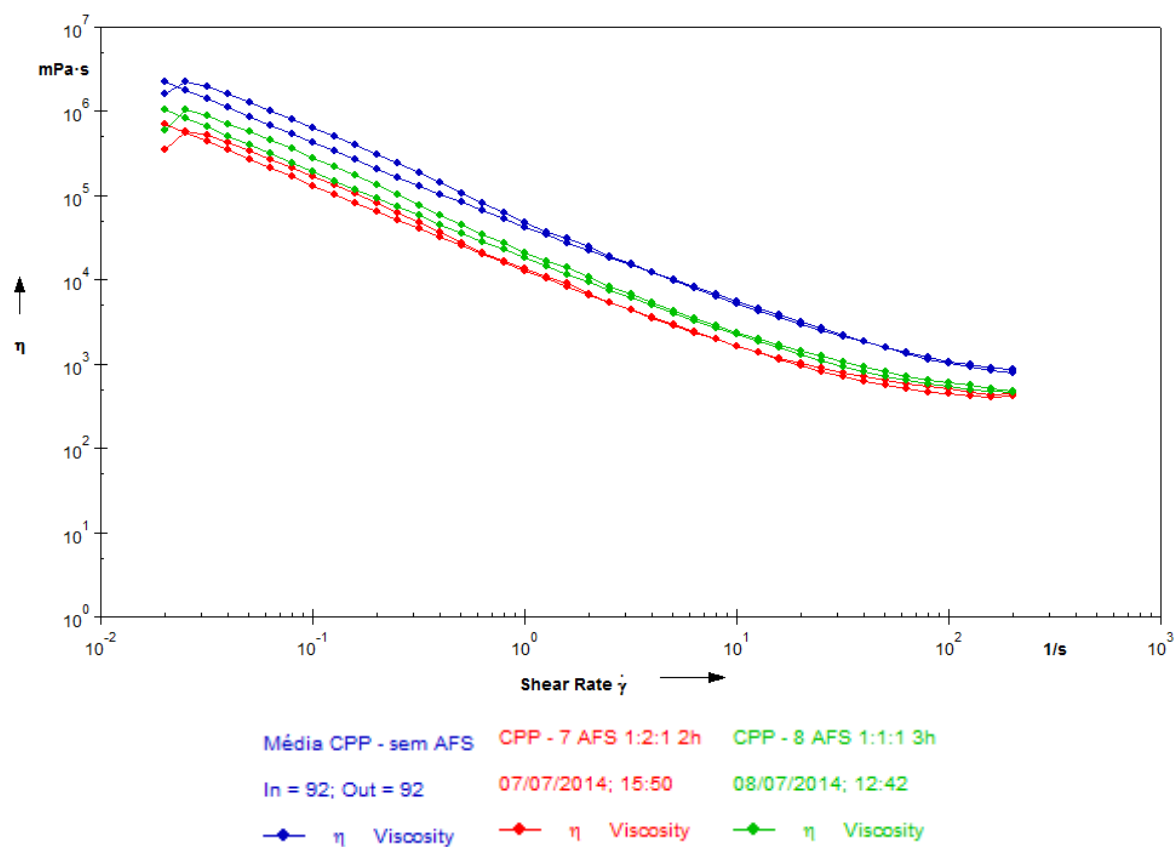


Figura 133 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 7 (vermelho) e AFS 8 (verde).

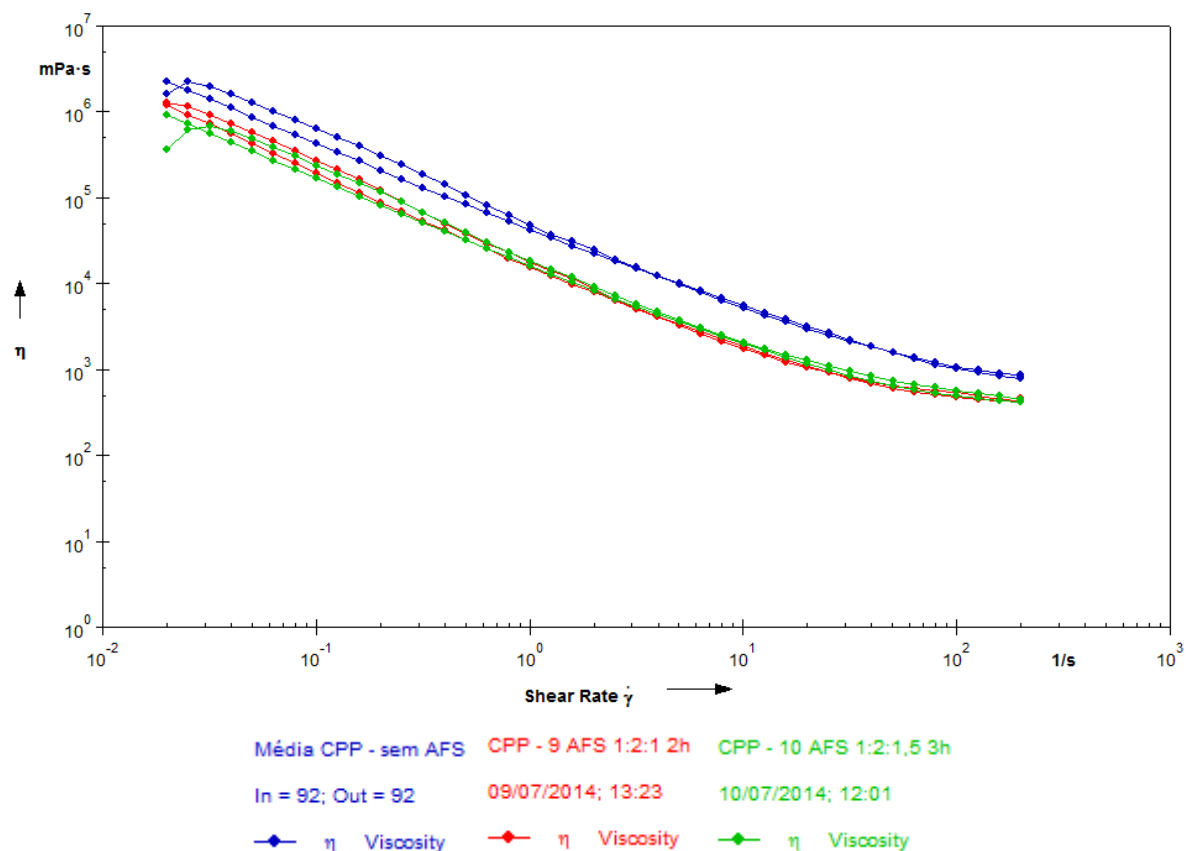


Figura 134 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 9 (vermelho) e AFS 10 (verde).

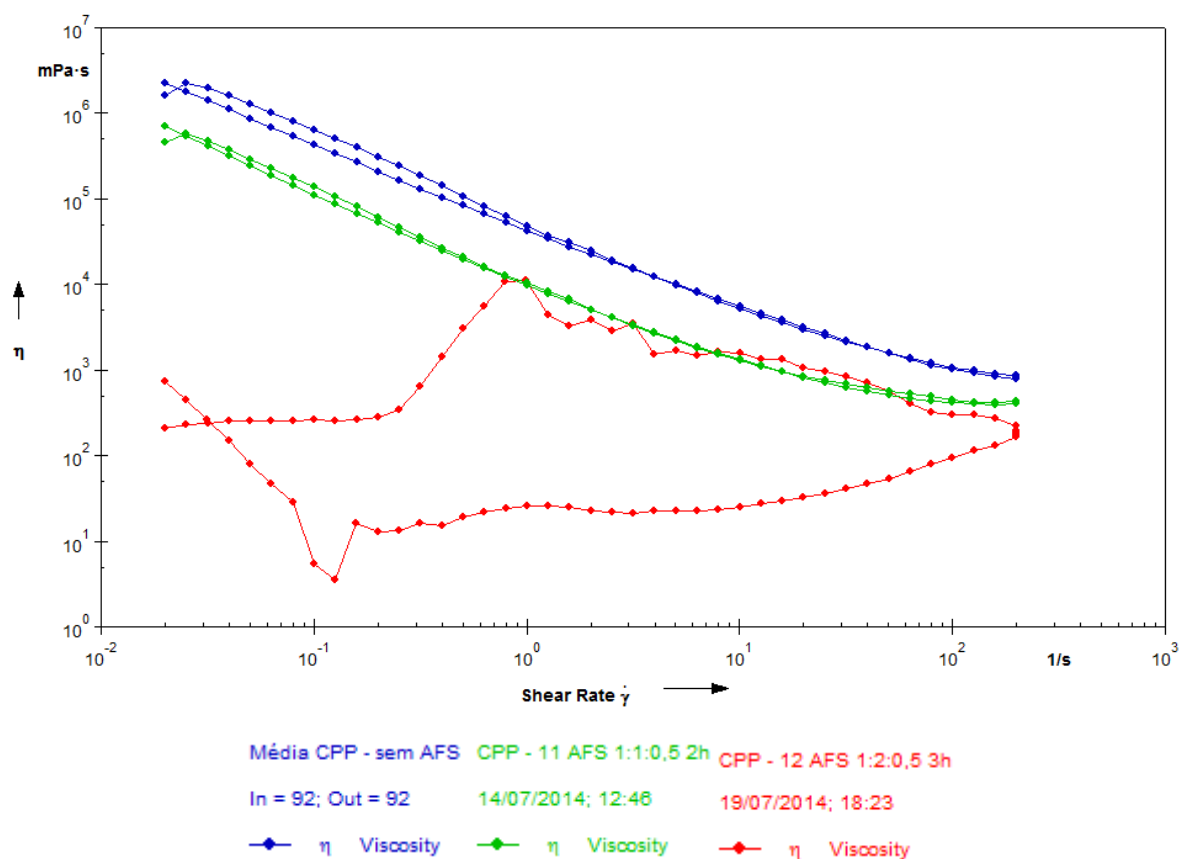


Figura 135 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 11 (verde) e AFS 12 (vermelho) .

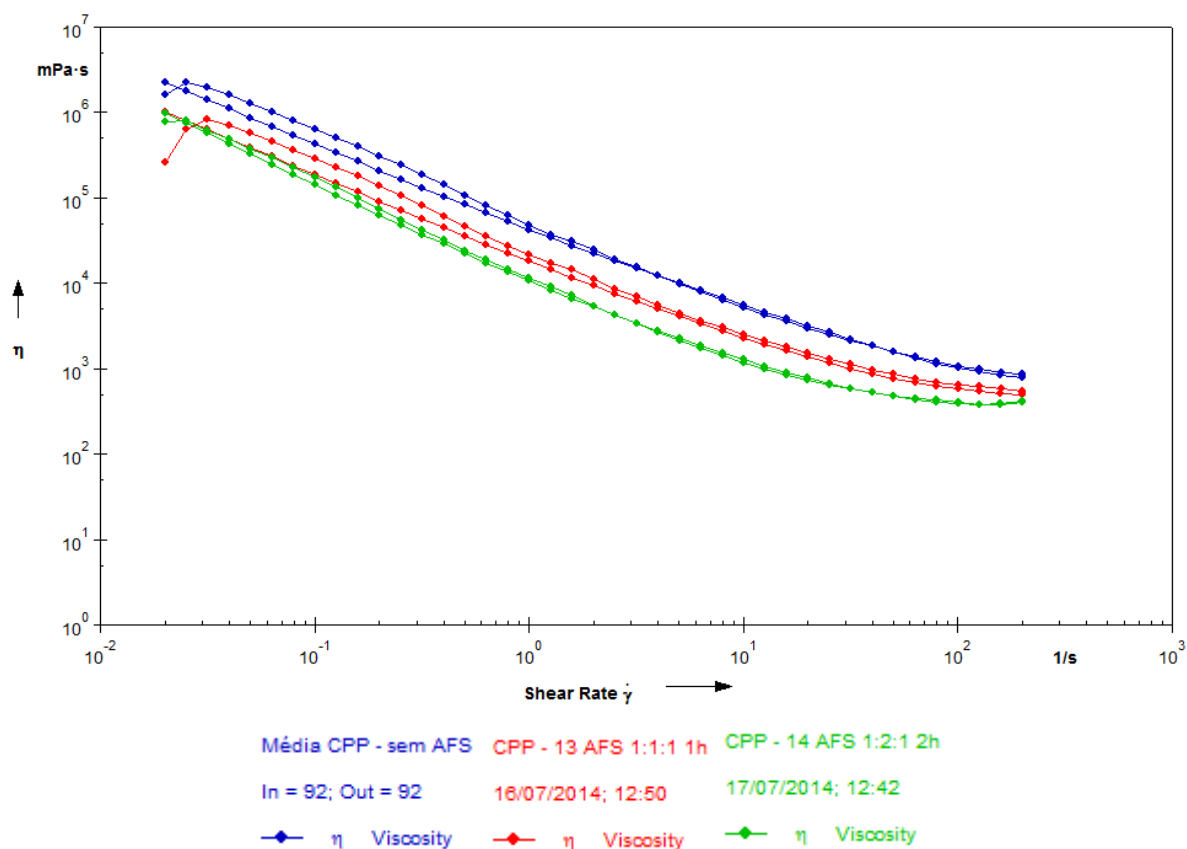


Figura 136 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 13 (vermelho) e AFS 14 (verde).

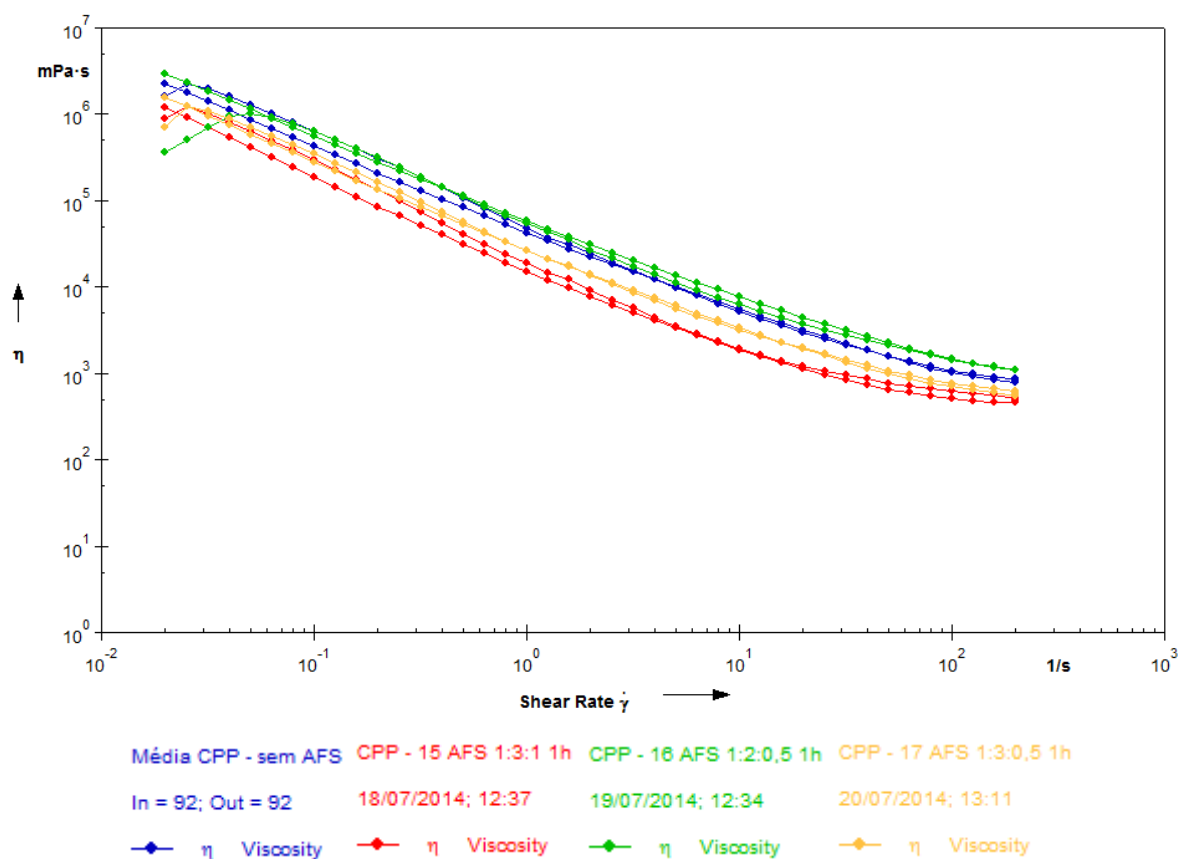


Figura 137 - Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras sem aditivo (azul), com aditivo AFS 15 (vermelho), AFS 16 (verde) e AFS 17 (amarelo).