



PRH ANP-14
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS ANP-14

UFRN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

prh
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS
DA ANP

anp
Agência Nacional
de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

BR

PETROBRAS

Dissertação de Mestrado

**Formulação de pasta de cimento flexível
utilizando planejamento experimental**

Ramón Victor Alves Ramalho

Natal, fevereiro de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

*Formulação de pasta de cimento flexível utilizando planejamento
experimental*

Dissertação submetida à UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
como parte dos requisitos para a obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA
MECÂNICA

RAMÓN VICTOR ALVES RAMALHO

Orientadora: Profa. Salete Martins Alves
Co-orientador: Prof. Júlio Cezar de Oliveira Freitas

Natal, fevereiro de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

*Formulação de pastas de cimento flexíveis utilizando planejamento
experimental*

RAMÓN VICTOR ALVES RAMALHO

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.

APROVADA POR:

BANCA EXAMINADORA

Profa. Salete Martins Alves

Prof. Julio Cezar de Oliveira Freitas

Prof. Rodrigo César Santiago

Profa. Jennys Lourdes Meneses Barillas

Seção de Informação e Referência
Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Ramalho, Ramón Victor Alves.

Formulação de pastas de cimento flexíveis utilizando planejamento experimental / Ramón Victor Alves Ramalho. - Natal, 2016.

107 f. : il.

Orientador: Salete Martins Alves.

Coorientador: Júlio Cezar de Oliveira Freitas.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

1. Cimento Portland - Dissertação. 2. Látex SBR - Dissertação. 3. Resistência à compressão - Dissertação. 4. Deformação elástica - Dissertação. 5. Planejamento experimental - Dissertação. I. Alves, Salete Martins. II. Freitas, Júlio Cezar de Oliveira. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 622.257.1

“Aprendi que a coragem não é a ausência do medo, mas o triunfo sobre ele”.

Nelson Mandela

Dedico especialmente este trabalho aos meus pais, Raiff e Francisca, os quais sempre foram meus maiores incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus. Agradeço por todas as oportunidades que antecederam a chegada até aqui. Entendo que fui conduzido e amparado ao longo dos anos na vida profissional e pessoal. Se hoje cumpro mais um passo, é porque Ele me fortaleceu ao longo desta caminhada. Obrigado, meu Deus!

À minha família e especialmente aos meus pais, Raiff e Francisca, que, sem dúvidas, foram o principal canal utilizado por Deus para me abençoar. Agradeço pela condução e o zelo na educação. Agradeço pelos sacrifícios, renúncias e preocupações para o desenvolvimento nossa educação.

À minha orientadora, professora Salete, pelo empenho em ajudar e estar disponível. Agradeço pela ajuda especial e compreensão.

Ao professor Júlio que desde os primeiros dias em que estive no LabCim me ajudou e vem sempre me ajudando, orientando e ensinando.

Aos amigos do LabCim pelos momentos de aprendizados juntos e também pelos momentos de descontração. A todos que se empenham em manter o laboratório um lugar de plena produção em um clima amigável.

Aos amigos que fiz ao longo da graduação, tanto em Ciências e Tecnologia, quanto em Engenharia de Petróleo e na pós-graduação.

Por fim, agradeço à ANP e a toda equipe do PRH-14 pelo fomento da bolsa e apoio para congressos.

RAMALHO, Ramón Victor Alves - FORMULAÇÃO DE PASTA DE CIMENTO FLEXÍVEL UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL. **Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN, Brasil.**

Orientadora: **Profa. Salete Martins Alves**

Co-orientador: **Prof. Júlio Cezar de Oliveira Freitas**

RESUMO

A injeção de vapor é um método de recuperação de petróleo realizado introduzindo vapor diretamente no poço de petróleo até o reservatório. O vapor provoca a dilatação do revestimento, que, após a redução na temperatura, tende a voltar às dimensões iniciais: provocando a formação de trincas no cimento e perda de isolamento hidráulico. Neste contexto, o Látex do tipo SBR é utilizado para melhorar a flexibilidade da matriz do cimento reduzindo as falhas por fadiga. Para evitar estas falhas, os parâmetros de resistência mecânica devem ser rigorosamente ajustados às condições do poço. Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento mecânico de sistemas de pasta de cimento Portland, aditivadas com Látex SBR, para cimentação de poços de petróleo sujeitos à injeção de vapor. Através do planejamento fatorial composto central foi estudado o comportamento da resistência à compressão API variando a densidade da pasta entre $1,75\text{g/cm}^3$ (14,6 lb/Gal) e $1,89\text{g/cm}^3$ (15,8lb/Gal), o tempo de cura entre 4 dias e 28 dias e concentração de Látex SBR entre 0 L/m^3 e $534,722\text{ L/m}^3$ (0 gpc e 4 gpc). Os resultados apontam que o aumento da concentração do látex SBR, dentro os intervalos determinados, ocorreu uma diminuiu a resistência à compressão e o módulo de elasticidade pelo aumento da capacidade de deformação elástica da pasta. A partir dos resultados obtidos é possível determinar melhores condições de formulação de pastas aplicáveis em operações de cimentação de poço de petróleo sujeito à injeção de vapor.

Palavras-chave: Cimento Portland; Látex SBR; resistência à compressão; deformação elástica; planejamento experimental.

RAMALHO, Ramón Victor Alves – FLEXIBLE CEMENT SLURRY FORMULATION USING EXPERIMENTAL DESIGN. **Master's Thesis, Department of Mechanics Engineering, Rio Grande do Norte Federal University, Natal – RN, Brazil.**

Guiding: **Salete Martins Alves**

Co-Guiding: **Júlio Cezar de Oliveira Freitas**

ABSTRACT

Steam injection is an oil recovery method accomplished by introducing steam directly into the oil well to the reservoir. The steam causes dilation of the casing, which, after reduction in temperature, tends to return to the initial dimensions: causing the formation of cracks in the cement and loss of hydraulic isolation.. In this context, the type of the SBR latex is used to improve the flexibility of the cement matrix by reducing the amount of fatigue failure. To prevent these failures, the mechanical resistance parameters should be carefully adjusted to well conditions. This work aims to study the mechanical behavior of cement slurry systems additivated with SBR latex for cementing oil wells subject to steam injection. Through the central composite factorial design was studied the behavior of the compressive strength by varying the density of the paste between 1.75 g/cm^3 (14.6 lb/ Gal) and 1.89 g/cm^3 (15,8lb / Gal), curing time between 4 days and 28 days and concentration of SBR Latex between 0 L/m^3 and 534.722 L/m^3 (0 gpc and 4 gpc). The results showed that increasing the concentration of SBR latex, within the given ranges, there was a decreased compression resistance and elastic modulus by increasing the elastic deformability of the slurry. From the results it can determine best slurries formulation conditions in oil well cementing operations subject to steam injection.

Keywords: Portland cement; SBR latex; compressive strength; elastic deformation; experimental design.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 RESERVAS DE ÓLEOS PESADOS	4
2.2 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO SUPLEMENTAR	5
2.2.1 Recuperação Primária	6
2.2.2 Recuperação Secundária	7
2.2.3 Recuperação Terciária	7
2.2.4 Métodos Térmicos.....	8
2.2.5 Injeção cíclica de vapor	9
2.2.6 Relação da injeção de vapor e a cimentação	10
2.3 CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	11
2.3.1 Objetivos da cimentação.....	12
2.3.2 Cimentação primária.....	14
2.3.3 Cimentação secundária.....	15
2.3.4 Problemas na cimentação.....	17
2.4 CIMENTO PORTLAND	19
2.4.1 Conceito.....	19
2.4.2 Composição	20
2.4.3 Tipos de Cimento Portland	21
2.4.4 Hidratação do Cimento	22

2.5 ADITIVOS UTILIZADOS EM PASTAS DE CIMENTO PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	23
2.5.1 Aditivos poliméricos	24
2.5.2 Látex SBR	24
2.5.3 Histórico de utilização do Látex SBR em cimentação.....	28
2.5.4 Antiespumante	30
2.5.5 Sílica	31
2.5.6 Demais aditivos	32
2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS	32
2.6.1 Resistência à compressão.....	33
2.6.2 Módulo de elasticidade	34
2.6.3 Coeficiente de Poisson.....	35
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	37
3.1 MATERIAIS.....	37
3.2 MÉTODOS	38
3.2.1 Planejamento experimental.....	38
3.3 FORMULAÇÕES DAS PASTAS.....	41
3.4 MISTURAS DAS PASTAS FORMULADAS	41
3.5 CURAS DOS CORPOS DE PROVA.....	41
3.6 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	42
3.6.1 Extensômetros	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	44
4.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	46
4.2.1 Tabela dos Coeficientes de Regressão.....	47

4.2.2 Diagrama de Pareto	48
4.2.3 Equação do modelo quadrático.....	50
4.2.4 Respostas observadas x Respostas previstas	53
4.2.5 Análise de Variância (ANOVA)	54
4.2.6 Superfícies de respostas para o modelo quadrático	55
4.2.7 Valores Críticos.....	59
4.3 MÓDULO DE ELASTICIDADE	60
4.3.1 Tabela dos Coeficientes de Regressão.....	61
4.3.2 Diagrama de Pareto	62
4.3.3 Equação do modelo quadrático.....	63
4.3.4 Respostas observadas x Respostas previstas	66
4.3.5 Análise de Variância (ANOVA)	67
4.3.6 Superfícies de resposta para o modelo quadrático.....	68
4.3.7 Valores críticos.....	71
4.4 COEFICIENTE DE POISSON	72
4.4.1 Tabela dos Coeficientes de Regressão.....	73
4.4.2 Equação do modelo quadrático.....	74
4.5 RELAÇÕES DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E O MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	74
5. CONCLUSÕES	79
6. REFERÊNCIAS	80
7. ANEXOS.....	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estimativa de depósitos de óleo pesado por regiões	5
Figura 2.2 - Esquema representativo de métodos de recuperação de petróleo	6
Figura 2.3 - Esquema de injeção de água (esquerda) e esquema de injeção de gás (direita).....	7
Figura 2.4 - Variação de viscosidade em relação à variação de temperatura em condições.....	9
Figura 2.5 - Períodos que compõe a injeção cíclica de vapor: injeção, soaking e produção.....	10
Figura 2.6 - Esquema de poço com falha de cimentação.....	12
Figura 2.7 - Revestimentos em um poço de petróleo	13
Figura 2.8 - Representação externa de uma operação de cimentação primária..	15
Figura 2.9 - Grupo de tampões de cimento para abandono do poço	16
Figura 2.10 - (a) Falha na cimentação e (b) Squeeze de cimento para correção da falha	17
Figura 2.11 - Caminhos possíveis em falha de cimentação: (a) entre a bainha de cimento e o revestimento, (b) entre o plug de cimento e o revestimento, (c) através da bainha de cimento, (d) fratura no revestimento, (e) fratura na bainha de cimento, (f) entre o cimento e a formação.....	19
Figura 2.12 - Principais látex utilizados com aglomerantes hidráulicos	25
Figura 2.13 - Componentes e molécula de Estireno-butadieno.....	25
Figura 2.14 - Micrografia eletrônica do concreto convencional e modificado com Látex SBR, respectivamente	26
Figura 2.15 - Curva de TG/DTG para o látex SBR	27
Figura 2.16 - Taxa de perda de fluido por concentração de Látex.....	30
Figura 2.17 - Atuação de forças de compressão e de tração	33
Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia empregada.....	40

3.2 - Extensômetros posicionados para ensaio de Resistência à compressão.

Visão frontal (esquerda) e visão lateral (direita)	43
Figura 4.1 - Delineamento Composto Central Rotacional com 17 pontos	45
Figura 4.2 - Diagrama de Pareto para planejamento composto central 2^3 para análise de resistência à compressão	49
Figura 4.3 - Comparativo de Resistência à compressão entre OLIVEIRA, 2011 e as equações do modelo	52
Figura 4.4 - Comparativo de Resistência à compressão entre DIAS NETO, 2016 e as equações do modelo.....	53
Figura 4.5 - Relação de Valores Previstos pelo modelo e Valores Observados .	54
Figura 4.6 - Perfis para valores preditos	56
Figura 4.7 - Superfícies de resposta para Concentração de Látex x Massa Específica	57
Figura 4.8 - Superfícies de resposta para Tempo de cura x Massa Específica ...	58
Figura 4.9 - Superfícies de resposta para Concentração de Látex SBR x Tempo de cura.....	58
Figura 4.10 – Diagrama de Pareto para planejamento composto central 2^3 para análise do módulo de elasticidade.....	62
Figura 4.11 - Comparativo de Módulo de elasticidade entre OLIVEIRA, 2011 e as equações do modelo	65
Figura 4.12 - Comparativo de Módulo de elasticidade entre DIAS NETO, 2016 e as equações do modelo	66
Figura 4.13 - Relação de Valores Previstos pelo modelo e Valores observados	67
Figura 4.14 - Perfis para valores preditos	69
Figura 4.15 - Superfícies de resposta para Concentração de Látex x Massa específica.....	70
Figura 4.16 – Superfícies de resposta para Massa específica x Tempo de Cura	70

Figura 4.17 - Superfícies de resposta para Concentração de Látex SBR x Tempo de Cura	71
Figura 4.18 - Diagrama de Pareto para Resistência à compressão e Módulo de elasticidade, respectivamente.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação do óleo de acordo com o grau API	4
Tabela 2.2 - Componentes do cimento Portland	20
Tabela 2.3 - Propriedades dos compostos do cimento Portland	21
Tabela 2.4 - Propriedades Mecânicas de pastas cimentos contendo partículas flexíveis	35
Tabela 2.5 - Coeficiente de Poisson para pastas de cimento modificadas com Látex SBR	36
Tabela 3.1 - Componentes utilizados nas formulações	37
Tabela 3.2 - Valores utilizados no DCCR para três fatores	39
Tabela 3.3 - Valores codificados para os componentes das formulações	39
Tabela 4.1 - Valores utilizados do DCCR para três fatores	44
Tabela 4.2 - Valores decodificados para realização dos experimentos e resposta de Resistência à compressão	46
Tabela 4.3 - Coeficientes de regressão para a resposta de Resistência à compressão	47
Tabela 4.4 - Coeficientes dos efeitos estimados para a resposta de Resistência à compressão	51
Tabela 4.5 - Análise de variância (ANOVA)	55
Tabela 4.6 - Valores críticos fornecidos pelo programa	59
Tabela 4.7 - Valores críticos decodificados para unidades usuais após interpolação	60
Tabela 4.8 - Valores de Módulo de elasticidade para cada formulação	60
Tabela 4.9 - Coeficientes de regressão para a resposta de Módulo de elasticidade	61
Tabela 4.10 - Análise de variância (ANOVA)	67
Tabela 4.11 - Tabela dos valores críticos	72

Tabela 4.12 - Coeficiente de Poisson para cada formulação	72
Tabela 4.13 - Coeficientes de regressão para a resposta do Coeficiente de Poisson	73
Tabela 4.14 - Comparação da significância estatística no ensaio de Resistência à compressão e Módulo de elasticidade	75
Tabela 4.15 - Utilização dos modelos quadráticos para obtenção de valores	77
Tabela 4.16 - Resolução de um sistema linear 3x3 para obtenção de valores do Coeficiente de Poisson, Massa específica e Concentração de Látex	78
Tabela 4.17 - Resolução de um sistema linear 3x3 para obtenção de valores do Coeficiente de Poisson, Massa específica e Concentração de Látex	78

NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

API: *American Petroleum Institute*

ASP *Álcali-Sufactante-Polímero*

BHCT: *Bottomhole Circulating Temperature*

BHST: *Bottomhole Static Temperature*

BSW: *Basic Sediments and Water*

DCCR: *Delineamento composto central Rotacional*

EOR *Enhanced Oil Recovery*

FAC: *Fator água-cimento*

HPHT: *High Pressure and High Temperature*

IOR: *Improved Oil Recovery*

SBR: *Estireno butadieno*

1. INTRODUÇÃO

A cimentação de poços de petróleo pode ser compreendida como o preenchimento do espaço anular entre a tubulação de revestimento do poço e a formação rochosa.

Este procedimento ocorre logo em seguida da descida da coluna de revestimento. Após o endurecimento da pasta, o cimento deve aderir fortemente às superfícies e resistir aos esforços submetidos na sua vida útil (THOMAS, 2004).

As operações de cimentação são executadas em todas as fases do poço, sendo previstas no programa do mesmo. Sem o total isolamento de zonas, o poço não pode alcançar seu completo potencial como poço produtor de óleo ou gás (LIMA, 2006).

Reservatórios que contém óleo pesado e extrapesado demandam processos complicados para serem explorados. Para a exploração desse tipo de reservatórios e reservatórios tradicionais têm sido criadas formas de produção economicamente favoráveis para auxiliar a elevação do óleo à superfície.

O óleo pesado é muito viscoso e com difícil escoamento, desta forma, o uso de fontes de calor vem sendo utilizadas para estimular a produção deste óleo. Dentre os métodos mais difundidos estão a combustão *in situ*, aquecedores de fundo de poço, injeção de fluidos e a injeção de vapor (cíclica ou contínua).

Na injeção cíclica de vapor, um poço atua como injetor e como produtor, seguindo um ciclo de três etapas: injeção, *soaking* e produção. Esse processo pode elevar a temperatura do poço acima de 300 °C e pode, também, danificar a cimentação e o revestimento do poço.

De forma geral, pastas de cimento flexível têm objetivo de serem aplicadas em poços de propriedades extremas ou que são submetidos a um método térmico de recuperação artificial, sobretudo, a Injeção de vapor. O interesse da aplicação de cimento flexível em poços submetidos à injeção de vapor ocorre, pois ao injetar vapor diretamente no poço é provocada uma dilatação do revestimento, o qual, após a estabilização da temperatura, tende a retornar as dimensões anteriores. Este movimento pode criar trincas e rupturas e, conseqüentemente, perda de isolamento hidráulico do poço. Deste modo, o tempo de vida útil do poço é reduzido.

O látex SBR é utilizado em grande escala em pastas de cimento para adicionar características flexíveis ao componente cimentício. Com o látex a pasta de cimento ganhar

propriedades plásticas devido ao entrelaçamento das suas longas cadeiras moleculares, tornando a estrutura do compósito mais amorfa e, conseqüentemente, menos frágil.

A estrutura molecular do látex SBR é composta de cadeias flexíveis de butadieno com a presença de ramificações de estireno (cadeia rígida), fator que oferece ao cimento modificado com este polímero, muitas características desejáveis, tais como boas propriedades mecânicas, estanqueidade e resistência à abrasão (OLIVEIRA, 2011).

Os sistemas de pastas de cimentos contendo látex, além de atuarem como controlador de filtrado, podem também impedir a migração de gás pelo bloqueio da matriz da pasta de cimento quando da transição de líquido para sólido (NELSON, 2006).

A fundamental importância para o seu ciclo de vida útil, evitando possíveis intervenções utilização de uma pasta de cimento adequada em um poço de petróleo é de futuras no poço, gerando gastos adicionais.

No nordeste brasileiro, há grandes concentrações de reservatórios de óleo pesado, para isso, é necessária a utilização de métodos térmicos de recuperação especial de petróleo. O método mais difundido e com maiores índices de recuperação é a injeção de vapor. No Rio Grande do Norte a injeção de vapor é amplamente utilizada, a partir do vapor produzido pela Usina Termelétrica do Vale do Açu (Termoaçu) em Alto do Rodrigues-RN.

Assim, este trabalho objetivou estudar formulações de pastas de cimento aditivadas com diferentes concentrações de Látex SBR, bem como diferentes tempos de cura e massa específica utilizando planejamento experimental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o comportamento mecânico de pastas de cimento para poços petrolíferos injetores de vapor, a partir de sistemas de pastas de cimento Portland, aditivadas com látex SBR em diferentes concentrações e outros aditivos relevantes à formulação adequada.

1.1.2 Objetivos específicos

As etapas para se atingir o objetivo geral foram:

- ◆ Analisar as propriedades mecânicas das pastas de cimento aditivadas com látex SBR em diferentes concentrações em ensaio de resistência à compressão;
- ◆ Estudar correlações das variações de Concentração de Látex SBR, Tempo de cura e massa específica das pastas com respostas de Resistência à compressão, Módulo de elasticidade e Coeficiente de Poisson;
- ◆ Aplicar a ferramenta estatística na determinação de modelo de comportamento para as variáveis;
- ◆ Analisar a aplicabilidade da utilização de planejamento experimental em estudos referentes à formulação de pastas de cimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESERVAS DE ÓLEOS PESADOS

Os óleos pesados são aqueles que apresentam alto grau de viscosidade sob condições normais de reservatório. O grau API é utilizado para mesurar e qualificar o óleo de acordo com a sua viscosidade, de leve até extrapesado (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Classificação do óleo de acordo com o grau API

Tipo de Óleo	Densidade (20° C/20° C)	API
Leve	$\leq 0,87$	$\geq 31^\circ$
Mediano	$0,87 < \rho \leq 0,92$	$22^\circ \leq \text{API} < 31^\circ$
Pesado	$0,92 < \rho \leq 1,00$	$10^\circ \leq \text{API} < 22^\circ$
Extrapesado	$> 1,00$	$< 10^\circ$

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2000

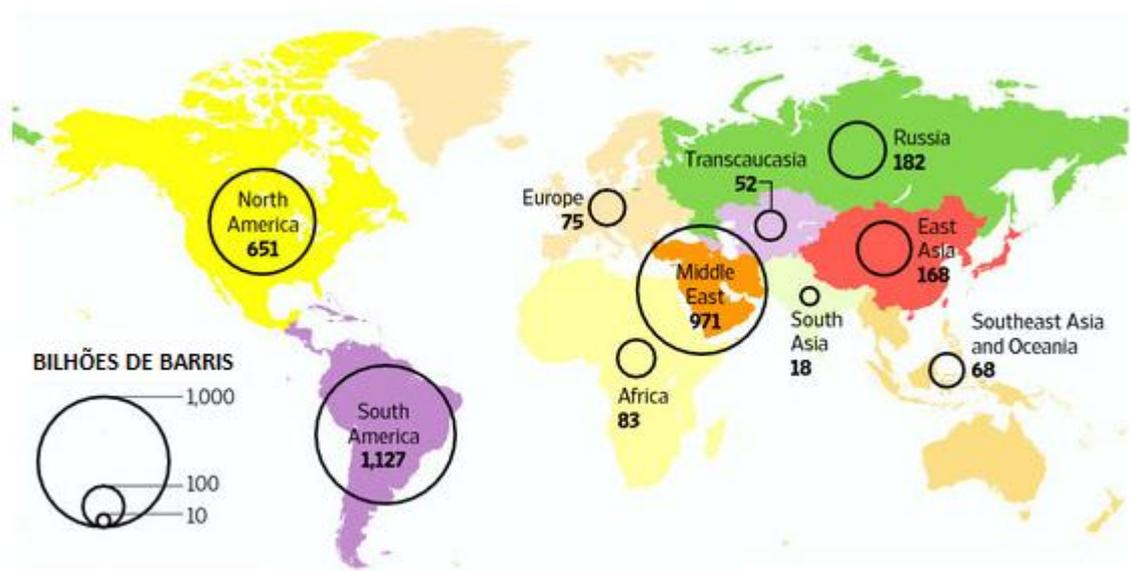
Para ser considerado pesado, o óleo deve possuir grau API menor que vinte e dois. O grau API é calculado através da densidade óleo de acordo com a equação:

$$\rho = \frac{141.5}{^\circ\text{API} + 131.5} \quad (2.1)$$

Segundo estimativas do serviço geológico dos Estados Unidos, as reservas de óleo pesado no mundo podem chegar a três trilhões de barris, sendo que destes, pelos métodos de recuperação utilizados atualmente, quatrocentos bilhões de barris são recuperáveis. Isso mostra a relevância econômica da produção dos óleos pesados (CASSELMAN, 2011).

A maior parte das reservas de petróleo no são óleos pesados e viscosos, aproximadamente 70%. A Figura 2.2 apresenta a estimativa de reservas de óleo pesado por regiões continentais.

Figura 2.1 - Estimativa de depósitos de óleo pesado por regiões



Fonte: Adaptado de CASSELMAN, 2011

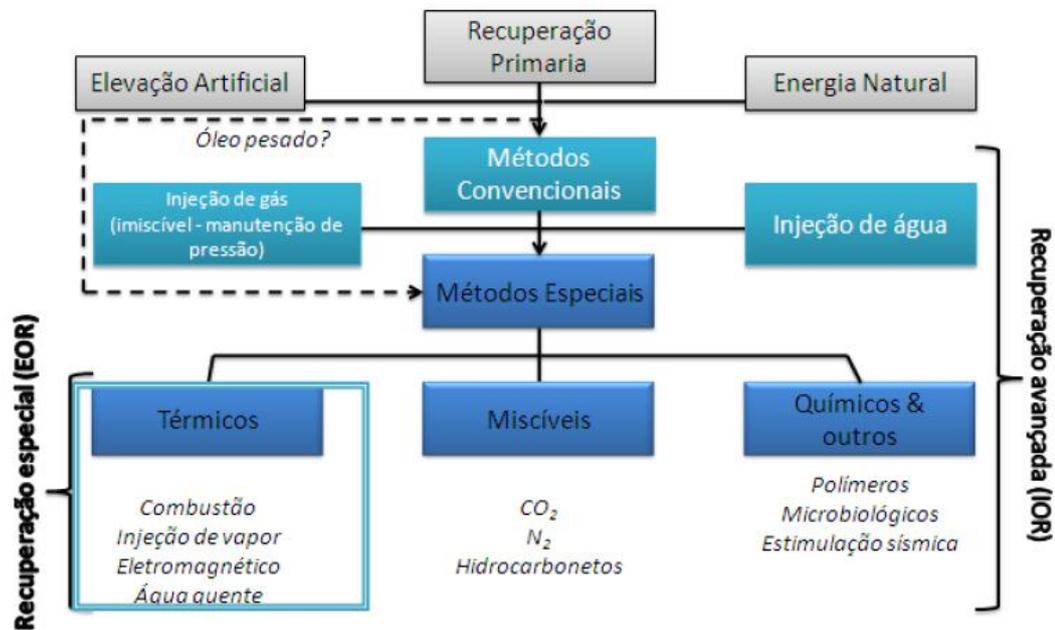
2.2 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO SUPLEMENTAR

Os reservatórios de petróleo têm em si certa quantidade de energia chamada de energia primária. Durante a fase de recuperação primária, a produção do reservatório é fortemente ligada a mecanismo naturais.

Os métodos de recuperação secundária são aplicados após diminuição da pressão do poço durante o tempo de operação. Em algum momento haverá pressão subterrânea insuficiente para a elevar o óleo à superfície.

Os métodos terciários envolvem técnicas e componentes mais elaborados com o objetivo de aumentar a mobilidade do óleo e, conseqüentemente, a produção. A Figura 2.2 representa os métodos citados.

Figura 2.2 - Esquema representativo de métodos de recuperação de petróleo



Fonte: RODRIGUES, 2012

Os métodos de recuperação de petróleo atuam para obter maior produção de óleo, aceleração da produção e redução de gastos. Inicialmente, pensava-se que apenas fornecendo pressão ao reservatório, ao injetar fluidos, seria suficiente para impulsionar uma elevação de petróleo, contudo, nem sempre o problema de baixa pressão era o principal. Assim, foram adicionadas novas técnicas e ideias. Foram estabelecidos esquemas de injeção, combinando poços de injeção e poços de produção em malhas *five-spot* ou *nine-spot*, por exemplo. Há também outras variáveis determinantes, como Eficiência de varrido horizontal, relação entre a área invadida pelo fluido injetado e a área total do meio poroso, Eficiência de deslocamento, fração de óleo móvel na zona varrida que foi deslocada entre outras (RODRIGUES, 2012).

2.2.1 Recuperação Primária

O método de recuperação primária é caracterizado pela recuperação de óleo através de mecanismos e energia naturais, sendo os mais difundidos, gás em solução, influxo de água, capa de gás, segregação gravitacional. Após este processo natural, é necessário apenas elevar o óleo até a superfície. Os métodos secundários e terciários são utilizados

quando a reação natural intrínseca a recuperação primária já é insuficiente ou insatisfatória, compõem juntos o grupo IOR (*Improved Oil Recovery*).

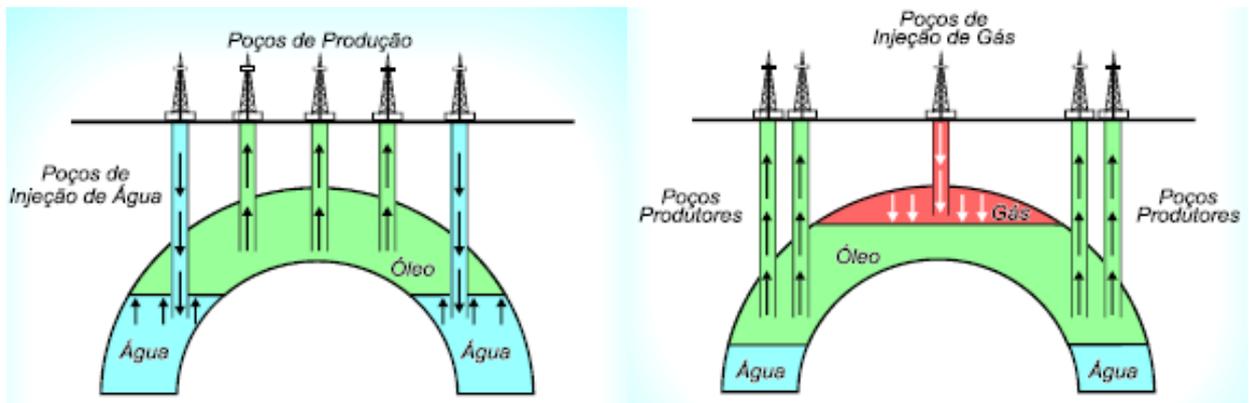
2.2.2 Recuperação Secundária

A recuperação secundária consiste na injeção de fluidos (naturais ou artificiais) no reservatório. Neste processo, são injetados fluidos que exercem pressão ao sistema, deslocando o óleo na direção dos poços produtores.

Na recuperação secundária não são realizados procedimentos químicos de mistura de fluidos ou alterações físico-químicas apenas com intuito de deslocamento mecânico.

A Figura 2.3 esquematiza como é feita a injeção de água e a injeção de gás para uma recuperação secundária.

Figura 2.3 - Esquema de injeção de água (esquerda) e esquema de injeção de gás (direita).



Fonte: GALVÃO, 2008

2.2.3 Recuperação Terciária

Segundo THOMAS, 2004, os métodos de recuperação terciários (ou especiais) são aqueles nos quais há uma injeção de fluido que não são apenas água e gás. Pode ser atribuído também o termo EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Os métodos terciários envolvem tecnologias mais complexas e são utilizados frequentemente como campo de pesquisa e

inovação. De forma geral, estes métodos alteram a viscosidade do óleo e as elevam as tensões interfaciais. Os principais métodos terciários são:

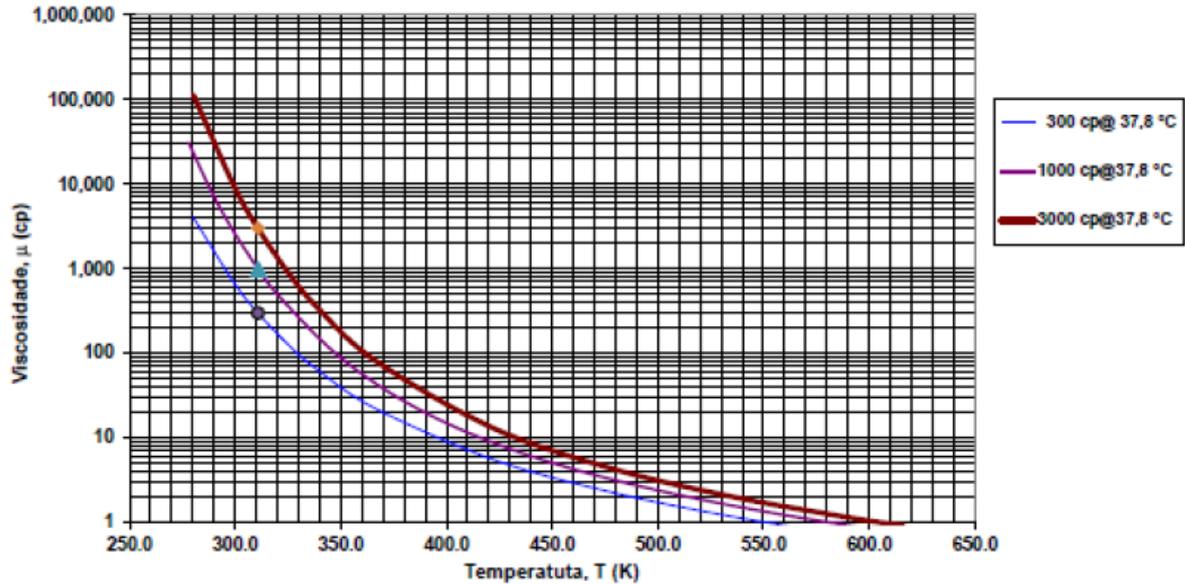
- ◆ **Químicos:** Métodos que promovem alteração química a partir de injeção de fluido. Sendo eles, grosso modo, injeção de polímero, injeção de solução micelar e injeção de solução ASP (Álcali-Sufactante-Polímero).
- ◆ **Miscíveis:** Podem ser métodos de injeção de hidrocarbonetos: Injeção de banco miscível de GLP, Injeção de gás enriquecido e Injeção de gás pobre a alta pressão. Também pode ser a partir da injeção de CO₂.
- ◆ **Térmicos:** Podem ser métodos de injeção de fluidos quentes: Injeção de água quente, injeção de vapor d'água. Ou com combustão interior, a Combustão in situ.
- ◆ Outros métodos também são utilizados. Exemplo: Métodos microbiológicos.

2.2.4 Métodos Térmicos

Um grupo dos métodos terciários, os métodos térmicos atuam reduzindo a viscosidade pelo fornecimento de calor. Os métodos de injeção cíclica ou continuamente de fluidos atuam reduzindo a viscosidade através do fornecimento de calor, mas enfrentam algumas dificuldades como a segregação gravitacional e a perda de calor em reservatórios profundos.

A Figura 2.4 demonstra como é possível alterar a viscosidade do óleo com a variação de temperatura. A viscosidade do óleo encontrado no interior do reservatório declina exponencialmente à medida que há aumento na temperatura interna do mesmo.

Figura 2.4 - Variação de viscosidade em relação à variação de temperatura em condições



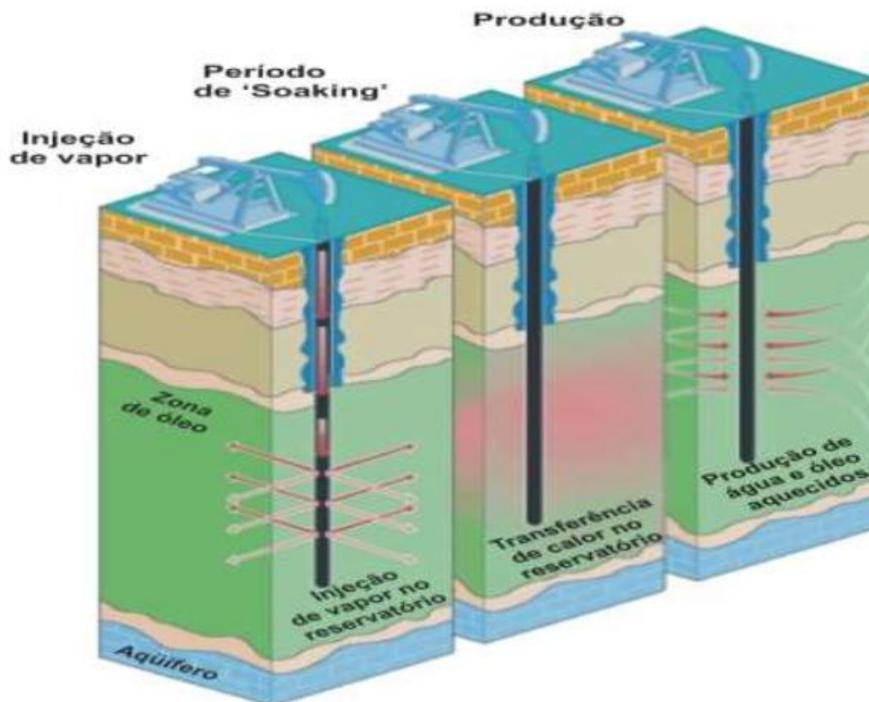
Fonte: BARILLAS, 2005

2.2.5 Injeção cíclica de vapor

A injeção cíclica de vapor, ou *Huff and Puff*, *Steam soak*, é utilizada para reforçar a recuperação primária de reservatórios viscosos. É uma técnica de estimulação que atua através da redução de viscosidade e efeitos de limpeza ao redor do poço, ajudando à energia natural do reservatório a expulsar o óleo.

Este tipo de injeção atua promovendo repetidas seções de injeção onde cada seção compõe um ciclo de três partes distintas: Injeção, fase de “*soaking*” e produção. A Figura 2.5 ilustra os três períodos que descrevem a injeção cíclica de vapor. A fase de injeção é uma fase curta onde determinada quantidade de vapor é injetado através do poço no reservatório. A fase de “*soaking*” vem logo após a fase de injeção e tem intuito de permitir a condensação do vapor e, conseqüentemente, a transferência do calor latente para o reservatório, nesta fase não há produção nem injeção no poço. Já a fase de produção é quando o poço é aberto para a elevação de fluidos, normalmente em bombeio mecânico.

Figura 2.5 - Períodos que compõe a injeção cíclica de vapor: injeção, soaking e produção



Fonte: Adaptado de DOWELL SCHLUMBERGER, 1984

2.2.6 Relação da injeção de vapor e a cimentação

No período de injeção de vapor a tubulação e bainha de cimento sofrem com as bruscas variações de temperatura e pressão. O cimento utilizado em poços com recuperação térmica precisa ser capaz de resistir à dilatação proporcionada pelas variações de pressão e temperatura sem desfazer o isolamento hidráulico da tubulação. Desta forma, o cimento precisa de boas propriedades mecânicas de resistência à compressão e elasticidade.

Para gerar elasticidade ao cimento, diversos aditivos, geralmente poliméricos, podem ser utilizados na formulação da pasta, dentre eles, o Látex SBR.

A injeção de vapor induz danos na bainha de cimento e, conseqüentemente a perda do isolamento hidráulico. Quando isso ocorre, o fator BSW (*Basic Sediments and Water*), isto é, a fração de água produzida em relação à fração total, dos poços aumenta e aumentam os custos de produção.

A injeção de vapor em poços de petróleo tem sido usada pela Petrobrás para melhorar a recuperação de reservatórios de óleo pesado, entretanto, este procedimento vem trazendo fortes dados à bainha de cimento e tem sido forte objeto de estudo.

No Rio Grande do Norte o Projeto de Injeção Contínua de Vapor (Vaporduto) atua na região do Vale do Açu e é o primeiro a operar com vapor superaquecido. O Vaporduto é considerado o maior projeto de tubulação com vapor do mundo com uma extensão de aproximadamente 30 km (PETROBRÁS, 2015).

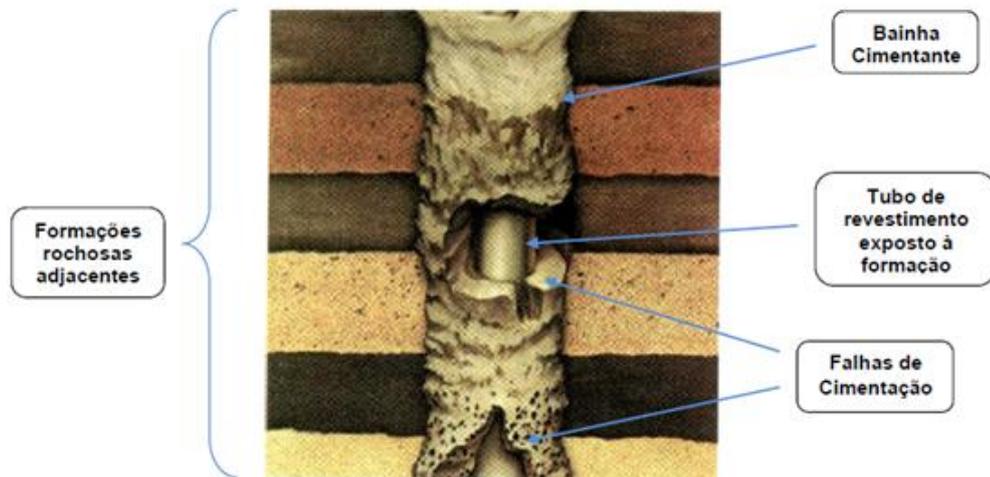
2.3 CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Poços de petróleo são perfurações feitas no solo a fim de criar uma conexão da superfície até um reservatório de hidrocarbonetos. Após a perfuração, é necessário descer uma coluna de produção para tornar o procedimento estanque. No espaço anular entra a coluna de produção e a formação rochosa é feita a cimentação para garantir o isolamento e a estabilidade mecânica do poço.

Na cimentação, o cimento é introduzido entre o tubo de revestimento e a parede do poço. O cimento atua para isolar hidráulicamente, ou seja, evitar migração de fluidos de comportamento desfavorável ao bom funcionamento do sistema. Ao fim do processo, deve haver pasta de cimento em todo espaço anular. A pasta de cimento é bombeada e só deve obter completo endurecimento no local adequado de aplicação. Esta aplicação do cimento é chamada cimentação primária, as demais aplicações com intuito de correção da cimentação são as cimentações secundárias (FREITAS, 2008).

A Figura 2.6 esquematiza o contato da formação rochosa, o cimento e o tubo de revestimento, bem como falhas comuns em cimentação.

Figura 2.6 - Esquema de poço com falha de cimentação



Fonte: THOMAS, 2004

A recimentação ou cimentação secundária pode ocorrer fazendo o cimento recircular. Em caso negativo, é necessário canhonear (método de abertura da tubulação) e utilizar o *squeeze* para pressurizar o cimento através região canhoneada (THOMAS, 2004).

A utilização de uma pasta de cimento adequada em um poço de petróleo é de fundamental importância para o seu ciclo de vida útil, evitando possíveis intervenções futuras no poço, o que acarreta gastos adicionais.

2.3.1 Objetivos da cimentação

A cimentação é uma das operações mais importantes em um poço de petróleo. Ocorre logo após a perfuração, com o intuito de vendar as zonas permeáveis anulares do revestimento. Impedindo, assim, a intercomunicação de fluidos da formação e proporcionando sustentação ao poço (VLACHOU *et al*, 1997).

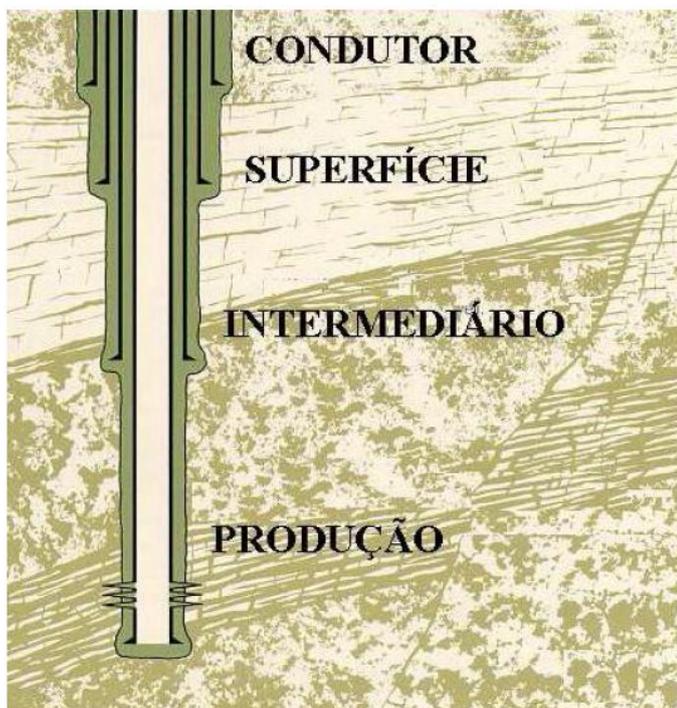
Desta forma, os principais objetivos da cimentação são: promover o isolamento entre a formação rochosa e o tubo de revestimento, evitando migração de fluidos no espaço anular e ligações entre as zonas, suportar esforços submetidos aos componentes do poço e da formação rochosa e proteger o revestimento da corrosão por fluidos da formação (NELSON, 2006).

Para desenvolver uma cimentação adequada, é necessário conhecer o tipo de revestimento que o cimento entrará em contato. Existem quatro tipos de revestimento:

Revestimento condutor, Revestimento de superfície, Revestimento intermediário e Revestimento de produção.

A Figura 2.7 representa as posições de cada tipo de revestimento.

Figura 2.7 - Revestimentos em um poço de petróleo



Fonte: MIRANDA, 2008

O revestimento condutor é o menor dos revestimentos do poço. Tem como objetivo evitar a erosão das camadas superficiais não consolidadas. Há casos que este tipo de revestimento é somente cravado no solo e não é cimentado. O Revestimento de superfície vem logo após o Revestimento condutor e previne a contaminação com água doce, salmoura, óleo ou gás. O Revestimento intermediário isola as zonas de pressões anormalmente baixas ou altas, zonas de fratura ou com perda de circulação. Por fim, o Revestimento de produção isola as regiões acima e abaixo da zona de interesse, que é a zona de produção.

Após cada revestimento descido é feita a sua própria cimentação. Como cada revestimento tem diferente característica e propósito, as pastas de cimento que são injetadas mantendo contato com eles também tem. É necessário conhecer os seguintes dados de revestimento para formular a pasta de cimento adequada: profundidade vertical e medida, ângulo do poço em função da profundidade, tipo de revestimento (diâmetro interno e externo),

diâmetro do poço, temperatura de circulação e estática (BHCT e BHST, respectivamente), pressão de poros e de fratura, tipo de formação e a presença ou não de gás na formação (FREITAS, 2011).

Assim, as propriedades requeridas a uma pasta de cimento para ser bombeada ao espaço anular de um poço de petróleo deve ter objetivo atrelado às condições de cada operação de cimentação.

Segundo DOWELL SCHLUMBERGER, 1984, para uma determinada operação a pasta de cimento deve:

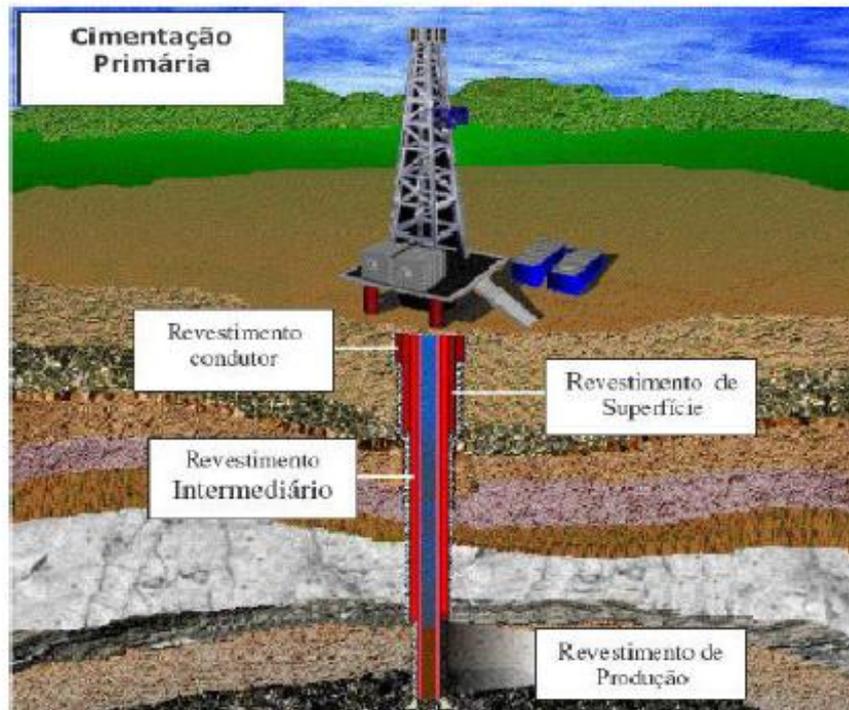
- ◆ Apresentar massa específica de acordo com os dados de pressão de poros e de fratura da formação;
- ◆ Ser de fácil mistura e de fácil bombeio;
- ◆ Apresentar propriedades reológicas apropriadas não só para deslocar eficientemente o fluido de perfuração presente no poço, que será substituído pela pasta, como também para evitar a fratura da formação pela perda de carga gerada durante o deslocamento da pasta;
- ◆ Ser impermeável ao gás, caso presente;
- ◆ Desenvolver resistência à compressão rapidamente após o término de seu deslocamento;
- ◆ Desenvolver aderência nas interfaces formação / cimento / revestimento;
- ◆ Apresentar baixa permeabilidade para evitar a migração de fluidos e gás pela pasta solidificada;
- ◆ Apresentar baixo valor de perda de fluido no caso de formação permeável, para evitar a invasão de fluido da pasta para a formação.

Para ajustar a pasta de cimento para cada grupo de condições de operação são utilizados aditivos químicos. O estudo sistemático da mecânica e química do cimento abre espaço para novos empregos de aditivos químicos nas pastas de cimento. Os estudos envolvidos nesse tipo de pesquisa buscam, de forma geral, materiais de maior resistência e durabilidade para a devida aplicação.

2.3.2 Cimentação primária

A cimentação primária, Figura 2.8, é o processo de colocação de cimento no espaço anular entre o tubo de revestimento metálico e a formação rochosa. Desde a criação da cimentação, o grande objetivo tem sido sempre fornecer isolamento zonal, isto é, excluir fluidos como água e gás em regiões externas ao revestimento.

Figura 2.8 - Representação externa de uma operação de cimentação primária



Fonte: COSTA, 2004

Para atingir este objetivo, o isolamento hidráulico deve ser criado entre o revestimento e o cimento e entre o cimento e a formação. Ao mesmo tempo, deve evitar que os canais de fluidos na bainha de cimento. Por estas características, a cimentação primária é a operação mais importante realizada em um poço. Sem isolamento completo, o poço pode nunca atingir o seu potencial de produção completo.

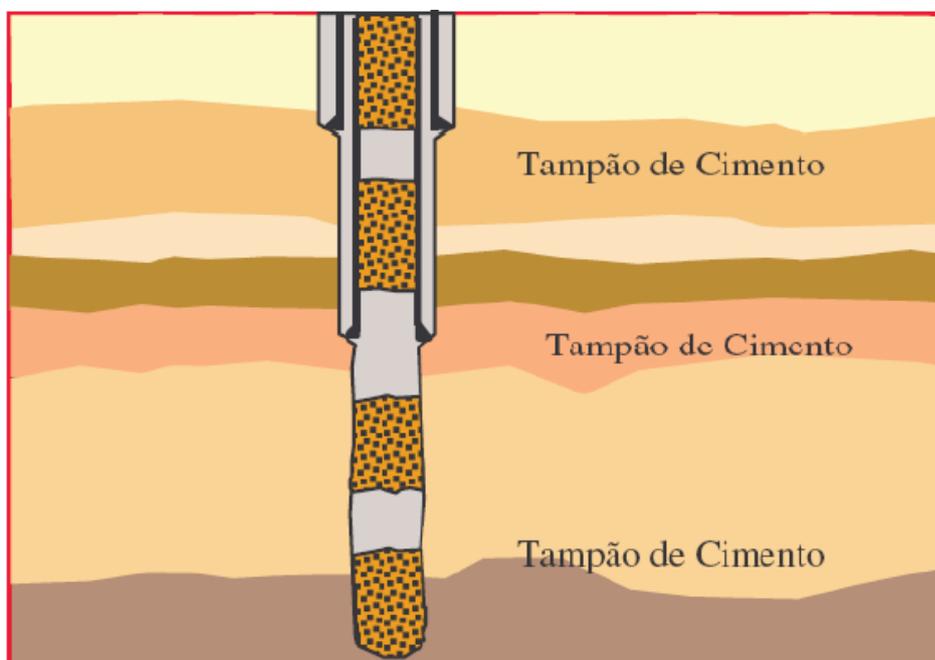
2.3.3 Cimentação secundária

Apesar de todo o desenvolvimento da qualidade das operações de cimentação primária, nem sempre é possível realizá-la com qualidade absoluta. Nestes casos, pode ser necessária uma intervenção de cimentação, a cimentação secundária.

A cimentação secundária é comumente dividida em três grandes categorias: O *plug* de cimento e o *squeeze* de cimento e a recimentação. O *plug* de cimento consiste na colocação de pasta de cimento em um poço pra tampona-lo. *Squeeze* consiste em forçar a pasta de cimento através das fendas do canhoneio. Já a recimentação é a recolocação de cimento no espaço anular quando a cimentação primária não atingiu a altura desejada (NELSON, 2006).

Os *plugs* de cimento ou tampões, Figura 2.9, são aglomerações de pasta de cimento fixadas de forma que isole duas seções do interior do revestimento metálico. São aplicados nos casos de perda de circulação, abandono (total ou parcial do poço), como apoio para fazer desvios etc.

Figura 2.9 - Grupo de tampões de cimento para abandono do poço

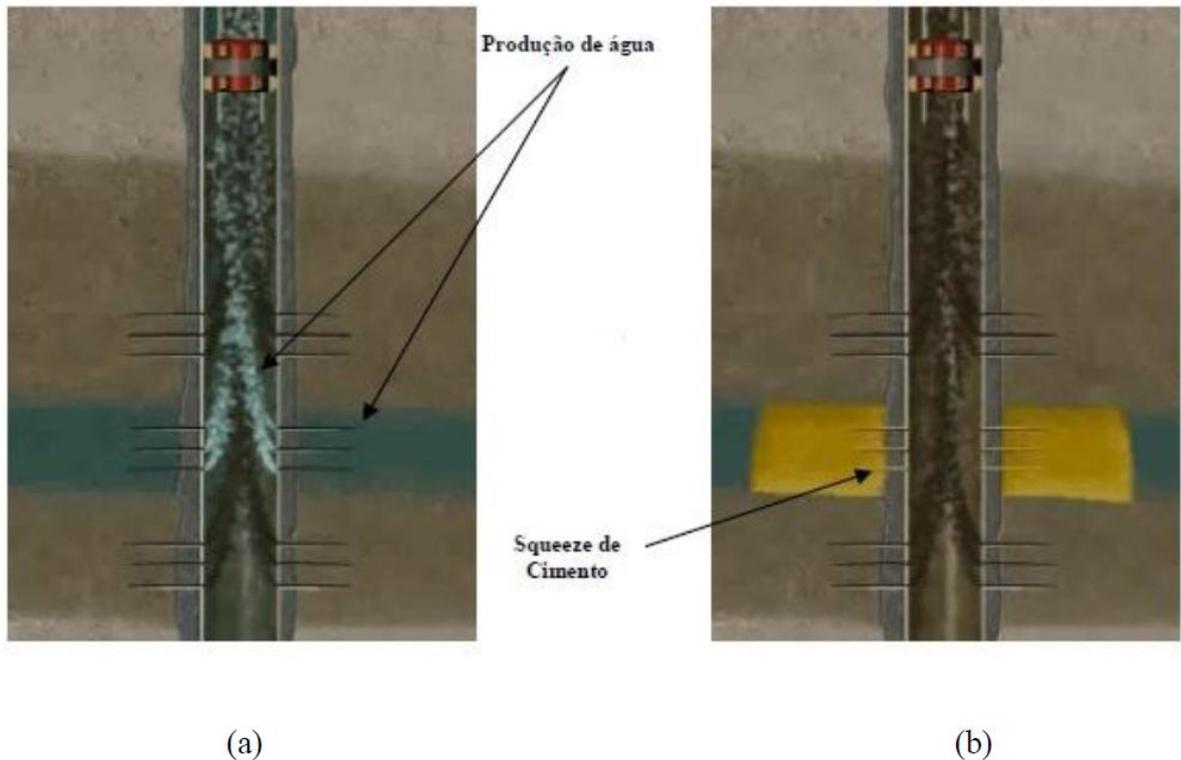


Fonte: COSTA, 2004

O *Squeeze* ou Compressão de Cimento consiste na injeção forçada de cimento sob pressão, visando corrigir localmente a cimentação primária, reparar vazamentos no revestimento ou impedir a produção de fluidos indesejáveis.

A figura 2.10 ilustra uma operação de *squeeze* após ser dentificada uma zona de produção de água, ou seja, uma zona onde a água presente na formação rochosa conseguiu atravessar a bainha de cimento e o tubo de revestimento.

Figura 2.10 - (a) Falha na cimentação e (b) Squeeze de cimento para correção da falha



Fonte: FREITAS, 2008

A Recimentação é a correção da cimentação primária quando o cimento não alcança a altura desejada no anular. O revestimento é canhoneado em dois pontos e a recimentação só é realizada quando se consegue circulação pelo anular, através destes canhoneados.

Para possibilitar a circulação com retorno, a pasta é bombeada através da coluna de perfuração, dotada de obturador (packer) para permitir a pressurização necessária à movimentação da pasta pelo anular.

2.3.4 Problemas na cimentação

O sucesso de uma cimentação é estritamente dependente da qualidade da operação. A pasta de cimento deve ser adequada às condições de pressão e temperatura do poço, ao material do revestimento metálico, ao gradiente geotérmico e aos componentes presentes na formação rochosa. Falhas na percepção destas variáveis causam, de forma geral, falhas na bainha de cimento.

É necessária uma avaliação criteriosa dos problemas específicos impostos pela natureza de um poço. A presença de zonas sensíveis, de formações pressurizadas ou com baixo gradiente de fratura, zonas de gás entre outra deve ser avaliada antes da operação de cimentação, bem como as temperaturas de circulação e estática no fundo do poço (BCHT e BHST, respectivamente) (NELSON, 2006).

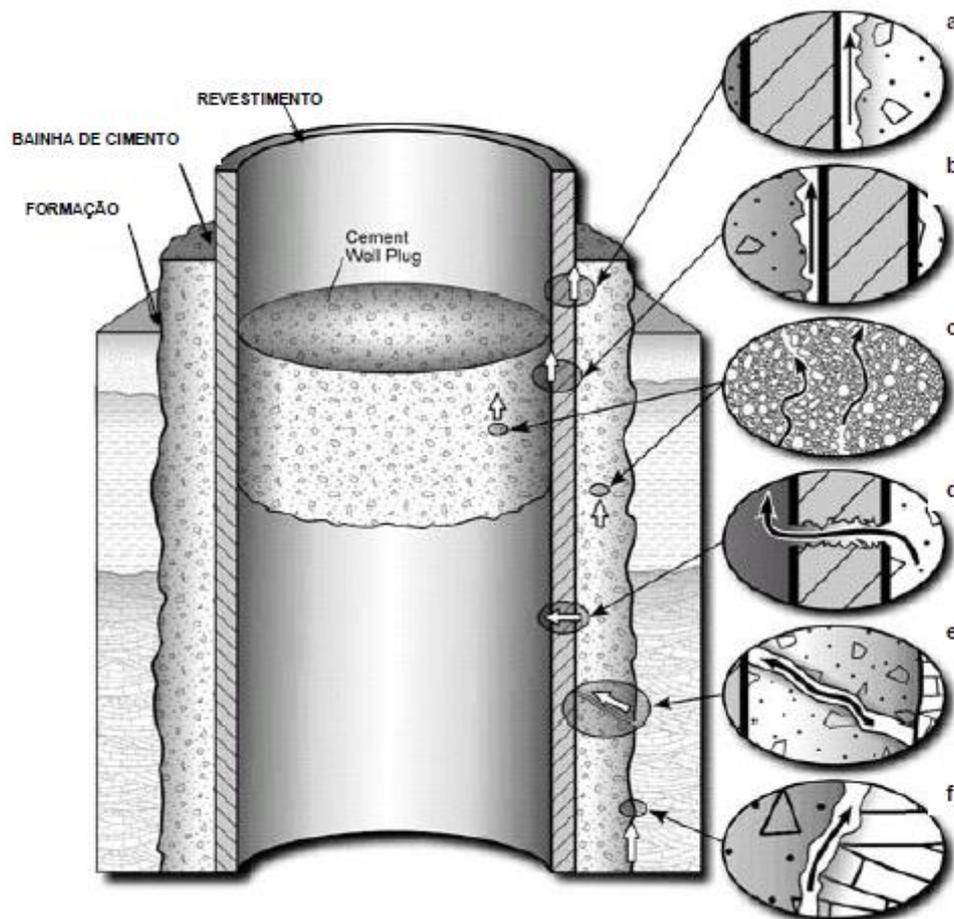
Os problemas relacionados à cimentação podem ocorrer devido à dificuldade de deslocamento da pasta de cimento e da lama de perfuração. A pasta de cimento tem comportamento não newtoniano, ou seja, a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento e com o tempo, e precisam de uma pressão diferenciada para fluir.

As falhas na cimentação se manifestam de variadas formas (Figura 2.11). Ocorrem através de canais que interligam regiões que deveriam ser isoladas no espaço correspondente entre o revestimento, a bainha de cimento e a formação rochosa.

Estas falhas acarretam problemas de perda de produção, ambiental e de segurança. A migração de gás pelo espaço anular é um problema inerente à cimentação de poços, bem como ao posicionamento do revestimento. O maior risco da migração de gás é a chegada deste fluido à superfície. Intervenções para interrupção do fluxo de gás pelo espaço anular são difíceis de ser realizadas, por isso, é de extrema importante minimizar as possibilidades deste tipo de migração (FREITAS, 2011).

Ao danificar o isolamento hidráulico da bainha de cimento, o revés também pode ser econômico, uma vez que a qualidade da produção esta interligada as condições estáveis e de baixa deterioração material. Podem ocorrer flambagem e colapso do revestimento devido à concentração de tensões nas regiões com a falha na cimentação. Em último caso, pode acontecer a perda do poço.

Figura 2.11 - Caminhos possíveis em falha de cimentação: (a) entre a bainha de cimento e o revestimento, (b) entre o plug de cimento e o revestimento, (c) através da bainha de cimento, (d) fratura no revestimento, (e) fratura na bainha de cimento, (f) entre o cimento e a formação



Fonte: CÉLIA, 2003

2.4 CIMENTO PORTLAND

2.4.1 Conceito

O Cimento Portland comum é um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clíquer Portland, produto constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas. Os clíqueres Portland são descritos como nódulos com diâmetro de

5 a 25 milímetros de material sinterizado. Este material é produzido através da calcinação a altas temperaturas uma mistura de determinadas matérias-primas de cálcio e sílica. (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

2.4.2 Composição

Os componentes que constituem quase toda a composição do cimento Portland são o Cal (CaO) de 60% a 67%, a Sílica (SiO₂) de 17% a 25%, a Alumina (Al₂O₃) de 3% a 8% e o Óxido de ferro (Fe₂O₃) 0,5% a 6%. Outros componentes que aparecem em menores proporções são a Magnésia (MgO), a qual permanece livre durante a calcinação, ocorre de 2% a 3%; Anidrido sulfúrico (SO₃), que tem função de retardador de pega; óxidos menores como Óxido de sódio (Na₂O), óxido de potássio (K₂O), Óxido de titânio (TiO₂) todos eles em proporção inferior a 1, excepcionalmente 2%; outras substâncias pouco importantes (THOMAS, 2004; BAUER, 1994).

Os óxidos de Cálcio, Alumínio, Ferro e Silício reagem na extrema temperatura em forno (1450 °C a 1650 °C), resultando em esferas de cliquer de cimento após o arrefecimento. Após o envelhecimento em armazenamento, o clínquer é levado para os moinhos, onde o gesso (CaSO₄) é adicionado para retardar o tempo de pega e aumentar a resistência máxima. Há quatro compostos cristalinos do cliquer que hidratam para a formação de uma estrutura rígida, sendo elas: Silicato tricálcico, Silicato dicálcico, Aluminato tricálcico e Ferro luminato tetracálcico (NEVILLE, 1997, apud GONÇALVES, 2013). Estes quatro componentes podem ser definidos como compostos fundamentais mais complexos, os quais determinam as propriedades do cimento e tem participação essencial nas fases de hidratação. Por convenção, foi criada uma nomenclatura específica, Tabela 2.2, para facilitar a difusão destes compostos.

Tabela 2.2 - Componentes do cimento Portland

Composto	Fórmula	Abreviação
Silicato Tricálcico	3CaO • SiO ₂	C ₃ S
Silicato Dicálcico	2CaO • SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	3CaO • Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferro-aluminato tetracálcico	4CaO • Al ₂ O ₃ • Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Fonte: (THOMAS, 2004)

O Silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$) é o componente com maior responsabilidade para dar resistência ao cimento no primeiro mês de cura. Cimentos com elevados valores de resistência geralmente tem este componente em concentração acentuada. Já Silicato Dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$) contribui para a resistência do cimento a longo prazo. Diferentemente do C_3S , o C_2S apresenta a fase de hidratação com baixa liberação de calor, ou seja, menor quantidade de calor dissipado durante as reações de pega e endurecimento da pasta. O Aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$) o constituinte do cimento que apresenta o maior calor de hidratação no cimento. Este componente é o responsável pelo cimento ter baixa resistência a sulfatos. Por fim, o Ferro-aluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$) é responsável pela cor acinzentada pela presença do ferro. Este componente controla a resistência à corrosão química do cimento (THOMAS, 2004). De forma resumida, as propriedades de cada composto podem ser vistas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Propriedades dos compostos do cimento Portland

Propriedades	C₃S	C₂S	C₃A	C₄AF
Resistência à compressão até 28 dias	Boa	Fraca	Boa	Fraca
Resistência à compressão nas idades posteriores	Boa	Boa	Fraca	Fraca
Velocidade de hidratação	Média	Lenta	Rápida	Rápida
Quantidade de calor gerado na hidratação	Média	Pequena	Grande	Média
Resistência a águas agressivas	Média	Boa	Fraca	Fraca

Fonte: (GARCÍA, 2007)

2.4.3 Tipos de Cimento Portland

De acordo com o manual de práticas recomendadas da *American Petroleum Institute* (API), API RP 10B, intitulado de *Recommended practice for testing well cements* (Práticas recomendadas para testes em cimentação de poços), o cimento para cimentação de poços de petróleo é classificado de classes de A a J de acordo com a composição química do componente Clínquer, componente básico do cimento Portland (API, 2013; THOMAS, 2004).

- ◆ Classe A: Esta classe é designada apenas para uso em poços de até 6.000 pés (1.830 m). É o cimento comum para aplicações onde não são requeridas propriedades especiais.
- ◆ Classe B: Sua aplicação corresponde à mesma profundidade do Classe A, até 6.000 pés (1.830 m), contudo pode ser utilizado para situações onde é requerida moderada a alta resistência à sulfatos.
- ◆ Classe C: Também tem aplicação às profundidades dos dois anteriores, até 6.000 pés (1.830 m). Apresenta alta resistência a sulfatos e é adequado à aplicação de alta resistência inicial.
- ◆ Classe D: Cimento para utilização no intervalo de profundidade de 6.000 pés até 10.000 pés (1.830 m até 3.050 m). Apresenta alta resistência a sulfatos e é aplicável a condições de temperatura moderadamente elevadas e altas pressões.
- ◆ Classe E: Cimento para utilização no intervalo de profundidade de 6.000 pés até 14.000 pés (1.830 m até 4.270 m). Apresenta alta resistência a sulfatos e é aplicável a condições de pressão e temperaturas elevadas.
- ◆ Classe F: Cimento para utilização no intervalo de profundidade de 10.000 pés até 16.000 pés (3.050 m até 4.880 m). Apresenta alta resistência a sulfatos e é aplicável a condições de elevadíssima pressão e temperatura.
- ◆ Classe G e H: Podem ser utilizado ausente de aditivos da superfície até a profundidade de 8.000 pés (2.440 m). Podem ser aplicados com aceleradores e retardadores com o intuito de ser compatível com uma larga faixa de profundidades e temperaturas. Devido a sua versatilidade de aplicação, são as classes de cimento mais utilizados na indústria do petróleo.
- ◆ Classe J: Cimento para utilização no intervalo de profundidade de 12.000 pés até 16.000 pés (3.660 m até 4.880 m). É aplicável a condições de pressão e temperatura extremamente elevadas.

2.4.4 Hidratação do Cimento

A Hidratação começa quando a água entra em contato o cimento. Esta reação ocorre entre as fases silicatos e aluminados e resultam em silicatos de cálcio hidratados, chamados de Gel de C-S-H, e o hidróxido de cálcio, o Ca(OH)_2 ou Portlandita. O Gel de C-S-H é o

responsável pelo endurecimento do cimento e o principal agente ligante para manter as partículas todas agregadas (NEVILLE, 1997, apud GONÇALVES, 2013).

A hidratação do cimento ocorre através dos três estágios: dissolução, precipitação e difusão. A dissolução ou hidratação inicial ocorre quando certa quantidade de água entra em contato com o cimento Portland. Nesse encontro ocorre uma série complexa de reações na dissolução de compostos anidros e a formação de novas fases hidratadas na solução. Nesse estágio, há um aumento da taxa de liberação de calor. Esta taxa diminui rapidamente durante o período de indução, que é o período subsequente conhecido por período de dormência, que ocorre a partir dos 15 minutos iniciais até cerca de 4 horas após a mistura. Nesse período predominam as reações das fases aluminato e, finalizando, a taxa de evolução aumenta rapidamente dando início ao período de aceleração da hidratação, também conhecido como período de pega, que ocorre após 4 horas (OLIVEIRA, 2011).

Aos 28 dias de cura o cimento Portland atinge entre 70 e 80% do seu grau de hidratação. Contudo, o processo de hidratação depende de alguns fatores, como: tipo e granulometria do cimento, fator água-cimento (FAC, relação entre a quantidade de água e cimento), temperatura de cura, presença de aditivos etc (TAYLOR, 1997, apud CRUZ, 2013).

2.5 ADITIVOS UTILIZADOS EM PASTAS DE CIMENTO PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

A pasta de cimento é um sistema reativo, onde reações químicas entre as fases sólidas e a água de mistura proporcionam a formação de novas espécies com características especiais. A principal reação é a de hidratação, que promove alterações nas propriedades mecânicas da pasta, a nível químico e microestrutural.

Os aditivos são componentes químicos frequentemente utilizados na pasta de cimento. A pasta de cimento contendo apenas cimento e água é quase completamente sem utilidade na cimentação. Os aditivos interagem quimicamente alterando características que há o desejo de ser mudada na pasta de cimento. É possível acelerar ou retardar a pega do cimento (período de hidratação). É possível, também, evitar que o cimento sofra retrogressão a altas temperaturas adicionando sílica à formulação. Para tornar a pasta mais fluida, utiliza-se o dispersante. Para diminuir a perda da água da pasta de cimento ao contato com a formação, adiciona-se o controlador de filtrado. (GONÇALVES, 2013).

2.5.1 Aditivos poliméricos

Os primeiros polímeros utilizados para cimentação continham acetado de polivinil ou cloreto de polinilideno, o que causava riscos a corrosão do aço no concreto e baixa resistência a umidade. Assim, novos polímeros elastoméricos ou similares à borracha, baseados no estireno-butadieno e copolímeros poliacrilatos, os substituíram a fim de evitar estes problemas (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

As cadeias flexíveis do Látex correspondem ao butadieno, as quais possuem ramificações de cadeias mais rígidas de estireno. (OLIVEIRA, 2011).

2.5.2 Látex SBR

O látex é constituído de dispersões de partículas de polímeros orgânicos em água. São fluidos com aparência leitosas e de coloração branca. Sua consistência pode variar de fluido a muito viscoso.

A primeira referência da utilização do Látex na história ocorreu no início do século XVI, quando índios da América do Sul utilizavam o Látex retirado das árvores para a fabricação de sapatos (WALTERS, 1987).

O termo Látex é utilizado para designar o produto retirado da árvore seringueira. Tal produto é constituído de partículas de borracha sólida dispersa em água (TEZUKA, 1988).

Há diversos tipos de Látex comercializados no mercado, contudo, apenas 5% deles podem ser utilizados como aglomerantes hidráulicos compondo uma pasta de cimento. Os demais 95% podem coagular (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 1995).

A Figura 2.12 apresenta uma lista que contém os vários tipos de látex que foram os são utilizados com aglomerantes hidráulicos. Os tipos em destaque são os mais utilizados atualmente.

Figura 2.12 - Principais látex utilizados com aglomerantes hidráulicos

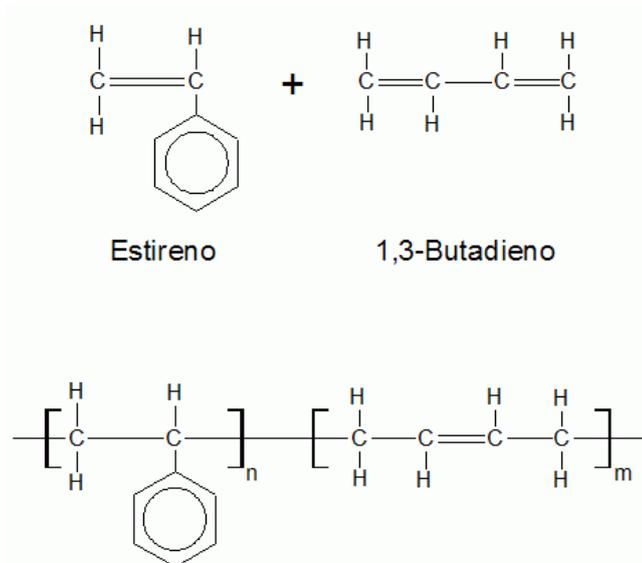
Látex Poliméricos para Modificação de Misturas de Cimento Portland	Elastoméricos	Borracha Natural	Estireno-Butadieno Policloropropeno Acrilonitrilo-Butadieno
		Látex Sintético	
	Termoplásticos	Éster Poliacrílico Estireno Acrílico Acetato de Vinila Acetato de Polivinila Polipropileno	
	Termorrígidos	Resina Epóxi	
	Betuminosos	Asfalto Parafina	
	Combinações de Látex		

Fonte: FREITAS, 2008

O látex estireno-butadieno (SBR) tem uma grande quantidade de água de amassamento, ou seja, boa flexibilidade, além de boa estaqueidade e resistência à abrasão.

Os compostos butadieno e estireno, bem como a cadeia estireno-butadieno estão representados na Figura 2.13. O termo butadieno geralmente refere-se ao isômero 1,3 butadieno.

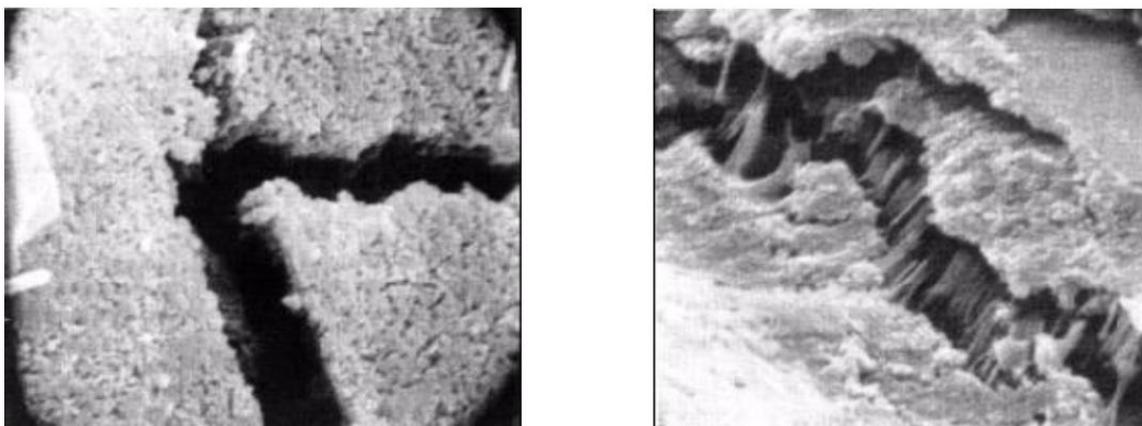
Figura 2.13 - Componentes e molécula de Estireno-butadieno



A adição de um componente polimérico na pasta de cimento ocorre, de forma geral, para conter falhas na cimentação com trincas e rupturas. As partículas de látex formam um filme plástico, revestindo o gel de C-S-H. O Látex bloqueia as microtrincas e restringem suas ligações e propagações (NELSON, 2006).

KUHLMANN, 1985 comparou imagem em um Microscópio eletrônico de varredura onde se podem ver as ligações promovidas pela estrutura do Látex, como pode ser visto na Figura 2.14.

Figura 2.14 - Micrografia eletrônica do concreto convencional e modificado com Látex SBR, respectivamente



Fonte: KUHLMANN, 1985

Segundo CRUZ, 2013, diversos trabalhos relacionados a cimentos para poços de petróleo e cimentos para construção civil mostram que os cimentos com látex apresentam as seguintes propriedades em comparação com os cimentos sem o Látex:

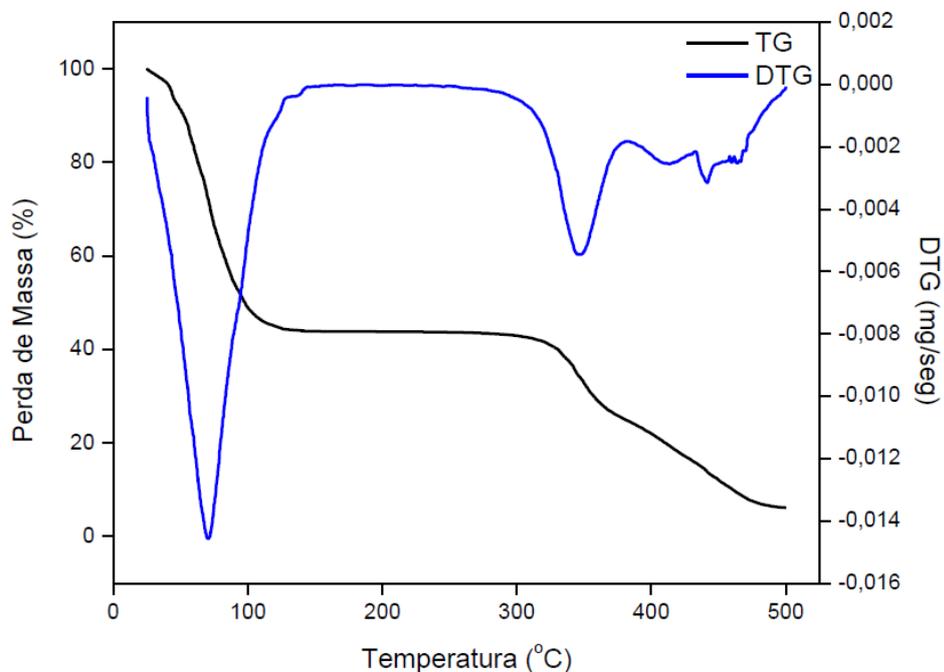
- ◆ Maior resistência à flexão;
- ◆ Maior resistência a trincamentos;
- ◆ Reduzida permeabilidade;
- ◆ Menor retração;
- ◆ Melhor energia de ligação;
- ◆ Boa resistência à compressão;
- ◆ Controle de migração de gás;
- ◆ Melhor reologia sem o uso de dispersante;
- ◆ Melhor controle de filtrado;

- ◆ Menor tempo de trânsito;
- ◆ Menor relação água/cimento;
- ◆ Redução de filtrado.

Porém uma desvantagem importante seria o aumento da viscosidade plástica da pasta de cimento dificultando seu bombeio para o interior do poço.

Foi feita uma análise térmica de TG/DTG por OLIVEIRA, 2011 para avaliar o perfil térmico do látex SBR, assim como seu comportamento em sistemas de pastas de cimento submetidas ou não a simulação de injeção de vapor.

Figura 2.15 - Curva de TG/DTG para o látex SBR



Fonte: OLIVEIRA, 2011

Foram observados dois eventos de decomposição térmica, sendo o primeiro evento associado à volatilização da água utilizada para manter o látex SBR em suspensão. Foram observados na termogravimetria dois eventos de decomposição térmica, sendo o primeiro evento associado à volatilização da água utilizada para manter o látex SBR em suspensão. Esse primeiro evento ocorre até aproximadamente 150 °C com perda mássica de 54,57 %, o que não irá influenciar no comportamento do polímero quando submetido a elevada temperatura. O segundo evento, que inicia em aproximadamente 330 °C com perda de massa

de 36,26% e que se completa próximo acima de 500 °C envolve a degradação do polímero devido à cisão da cadeia molecular do SBR.

A partir destes resultados, pode-se levar em consideração o uso do látex SBR para sistemas de pastas cimentantes utilizados em poços profundos, onde as temperaturas de fundo do poço podem ser superiores a 110 °C (230 °F).

2.5.3 Histórico de utilização do Látex SBR em cimentação

O primeiro uso do látex em cimento Portland ocorreu nos anos 1920, quando o látex de borracha natural foi adicionado em argamassas e concretos. Desde então, concretos modificados com látex tornaram-se comum devido as seguintes melhoras no desempenho (OHAMA, 1987).

- ◆ Melhora a bombeabilidade;
- ◆ Diminui da permeabilidade;
- ◆ Aumenta a resistência à tração;
- ◆ Reduz o encolhimento;
- ◆ Aumenta a elasticidade;
- ◆ Melhora a ligação entre o cimento/aço e interfaces de cimento/formação.

O uso do látex em poços de petróleo ocorreu bem mais tarde. Em 1957, Rollins e Davidson relataram melhora no desempenho quando o látex foi adicionado na água de mistura da pasta de cimento. Tais melhorias, além das já mencionadas, foram:

- ◆ Melhor ligação nas superfícies óleo/água;
- ◆ Menor ruptura quando perfurado;
- ◆ Aumento da resistência à contaminação por fluidos de poço;
- ◆ Redução da taxa de perda de fluidos;
- ◆ Melhora a durabilidade

Quando o látex é adicionado como parte da fase líquida do sistema cimento Portland, a pasta resultante tem cor e consistências normais. Entretanto, por causa do teor de sólidos do

látex, tais pastas aquosas contêm 20% a 35% menos de água. Após a cura, o produto é composto por cimento hidratado com partículas conectadas por um filme de partículas de látex (KUHLMANN, 1985).

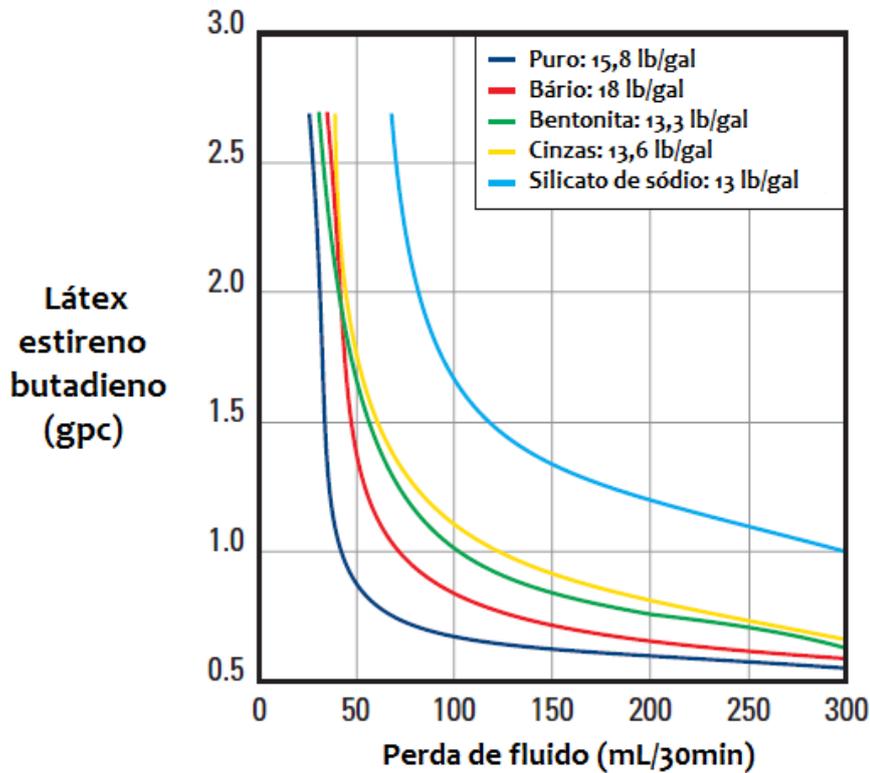
O filme de partículas de Látex transmite as propriedades físicas e químicas descritas acima. Enquanto a pasta de cimento ainda está líquida, as partículas de látex concedem excelentes propriedades reológicas por causa da ação de lubrificação. Além disso, as partículas de Látex fornecem excelente controle de perda de fluido, ligando fisicamente pequenos poros na pasta de cimento (DRECQ PARCEVAUX, 1988).

Em 1958, Eberhard e Park patentaram o uso do Látex Vinilideno Cloreto em poços de petróleo. Foi observada uma melhor performance para sistemas contendo até 35% de aditivos sólidos. Mais tarde, o Látex Acetato Polivinilo foi identificado como um material adequado. A concentração preferencial deste aditivo variou de 2,5% a 25%. O sistema de acetato de polivinilo tem sido utilizado com sucesso ao longo dos anos. Entretanto, sua aplicação é limitada a temperaturas inferiores a 122° de Temperatura estática do poço (BHST) (NELSON, 2006).

Uma melhoria tecnológica para o cimento com Látex ocorreu quando, em 1985, Parcevaux identificou o **Látex estireno butadieno** como um aditivo eficaz para a prevenção de migração de gás na bainha de cimento.

O Látex estireno butadieno transmite as mesmas propriedades já descritas para o uso do Látex, no entanto, ele é eficaz a temperaturas tão elevadas até 176°C. A Figura 2.16 é um gráfico da taxa de perda de fluido por concentração de Látex para várias pastas para cimentação. Os resultados ilustram que a densidade normal das pastas de Látex puro requerem menores quantidades de Látex para atingir uma determinada taxa de perda de fluido. Maiores quantidades de Látex são requeridas para pastas contendo extensores ou agentes de correção, especialmente aquelas com um menor teor de sólidos, estendidos com silicato de sódio, por exemplo (NELSON, 2006).

Figura 2.16 - Taxa de perda de fluido por concentração de Látex



Fonte: NELSON, 2006

2.5.4 Antiespumante

Muitos aditivos de cimento podem causar espuma durante a mistura da pasta. Formação excessiva de espuma pode causar muitas consequências indesejáveis. Pode causar gelificação da pasta e a perda de pressão hidráulica durante o bombeamento. Além disso, a presença excessiva de ar pode causar valores de densidades diferentes dos desejados. Antiespumantes são geralmente adicionados à água de mistura ou misturados a seco com o cimento para evitar tais problemas. Antiespumantes produzem uma mudança na tensão superficial, alteram a dispersão de sólidos, ou ambos, de modo que as condições necessárias para produzir uma espuma não estão mais presentes. Em geral, os antiespumantes devem ter as seguintes características para ser eficaz:

- ◆ Insolúvel no sistema de formação de espuma
- ◆ Uma tensão superficial inferior a do sistema de formação de espuma

As funções do agente antiespumante, em grande medida ocorrem por espalhando à superfície da espuma ou de entrando nelas. Em cimentação de poços, duas classes de agentes antiespumantes são comumente usados: poliglicol (éteres) e silicones. Mesmo pequenas concentrações podem atingir prevenção de espuma adequada, normalmente menos do que 0,1% BWOW (NELSON, 2006).

O polietileno glicol é mais frequentemente usado por causa do seu baixo custo e é eficaz na maioria das situações; No entanto, deve estar presente no sistema antes da mistura. A experiência de campo demonstrou que a pós-adição de polietileno glicol é ineficiente.

Os silicones são agentes antiespumantes altamente eficazes. Eles são suspensões de partículas finamente divididas de sílica dispersas em polidimetilsiloxano ou silicones semelhantes. Emulsões óleo-em-água na a atividade 10% a 30%, também existem. Ao contrário dos éteres poliglicol, os silicones irá destruir uma espuma independentemente de quando eles são adicionados ao sistema (NELSON, 2006).

2.5.5 Sílica

A temperatura do poço é uma questão fundamental no processo de seleção da pasta. Se a temperatura, em qualquer parte do poço, for superior a cerca de 230 °F (110 °C), o sistema de cimento Portland deve ser modificado para manter a estabilidade do poço. A valores de temperatura a cima de 230 °F, o sistema de cimento atinge valores de resistência compressiva após algumas horas, o que ocorreria ao longo do processo de hidratação em condições normais. Após atingir rapidamente os valores de resistência compressiva, o cimento inicia um processo de perda de resistência, a retrogressão.

A adição de é a técnica mais comum para evitar o fenômeno de retrogressão. A sílica substitui parcialmente o cimento na mistura final, assim, reduz a razão CaO/SiO_2 . Nesses sistemas projetados especificamente para uso em poços térmicos, a sílica compõe geralmente de 35 a 40% do total.

Dois tamanhos de partículas são rotineiramente utilizados: Areia de sílica, com um tamanho médio de partícula de cerca de 100 μm , e Sílica *flour*, com um tamanho médio de partícula de cerca de 15 μm . Outros tamanhos de sílica cristalina são utilizados em sistemas de cimento especial com distribuições de partículas de tamanho controlado (NELSON, 2006).

2.5.6 Demais aditivos

Além de temperaturas e pressões extremas, o cimento deve ser projetado para lidar com situações diversificadas, como: fraca ou porosa formação, fluidos corrosivos, excessiva pressão na formação etc. Aditivos para cimento torna-o capaz de acomodar um vasto leque de condições. Aditivos modificam o comportamento do sistema, permitindo a colocação de cimento bem-sucedido da pasta, rápido desenvolvimento de resistência a compressão e isolamento zonal adequado durante o tempo de vida útil do poço.

Hoje em dia, há mais do que 100 aditivos para cimentos de poço disponíveis, muitos dos quais podem ser fornecidos em formas sólidas ou líquidas. Segundo NELSON, 2006, há oito grandes categorias de aditivos, sendo elas:

1. Aceleradores: Produtos químicos que reduzem o tempo de endurecimento de um sistema de cimento e aumentam a taxa de desenvolvimento de resistência à compressão
2. Retardadores: Produtos químicos que retardam o tempo de endurecimento de um sistema de cimento.
3. Extensores: Materiais que diminuem a densidade de um sistema de cimento, reduzindo a quantidade de cimento por unidade de volume de produto.
4. Agentes de alteração de peso: Materiais que aumentam a densidade de um sistema de cimento.
5. Dispersantes: Produtos químicos que reduzem a viscosidade de uma pasta de cimento.
6. Controlador de Filtrado: Materiais que controlam vazamento em decorrer do tempo da fase aquosa de um sistema de cimento para a formação.
7. Agentes de controle de circulação: Materiais que controlam a perda da pasta de cimento para formações fracas.
8. Aditivos especiais: Aditivos diversos, tais como Agentes antiespumante, Fibras e Partículas flexíveis.

2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Hoje em dia, resistência à compressão não é tão dependente densidade da pasta. Cimentos fortes podem ser projetados em baixas densidades, controlando as dimensões das partículas dos componentes da pasta. Além disso, a importância prática da resistência à

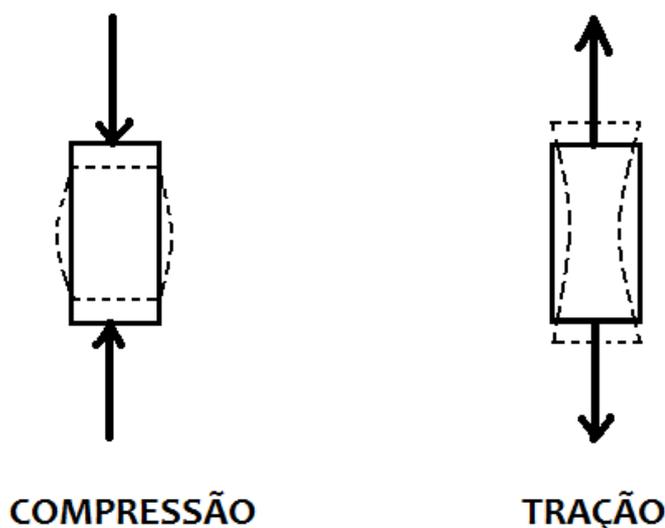
compressão diminuiu. Outras propriedades mecânicas, tais como módulo de Young e coeficiente de Poisson, anteriormente ignorada no contexto de cimentação poço, são agora cada vez mais reconhecidas como parâmetros de desempenho importantes. No entanto, a compreensão da indústria sobre estes parâmetros no contexto da construção do poço ainda é pequena. Estes critérios se relacionam com a flexibilidade de um sistema de cimento e sua capacidade de resistir à temperatura, pressão, e flutuações tectônicas durante o tempo de vida de um poço.

2.6.1 Resistência à compressão

Ao idealizar a aplicação de um material em um sistema, é necessário adequá-lo de forma que possa resistir às ações (forças existentes) impostas sobre ele. Desta forma, assim como um pilar deve resistir às ações impostas a uma edificação, a bainha de cimento deve resistir aos esforços no poço e manter sua função. Se o material não for capaz de resistir às ações e romper ou trincar, diz-se que ele atingiu um estado limite último, ou seja, ruptura. Se as peças ou a estrutura tiverem deslocamentos ou deformações excessivas, diz-se que a estrutura atingiu um estado limite de utilização.

A correlação entre a ação de compressão e tração dar-se devido à oposição da atuação das forças axiais. Para a compressão, as forças atuam no mesmo sentido, já para a tração, em sentido opostos. A figura a seguir descreve estas forças:

Figura 2.17 - Atuação de forças de compressão e de tração



Os coeficientes de resistência à compressão são fatores recorrentemente estudados na cimentação de poços. ONAN *et al* (1993) concluíram que pastas de cimento aditivadas com Látex do tipo SBR apresenta comportamento elástico em temperaturas elevadas a cima de (110°C). Já TRABELSI e AL-SAMARRAIE (1999) estudaram a influência da presença da fibra de Látex SBR na diminuição da resistência à compressão da pasta de cimento, devido ao aumento da porosidade e permeabilidade da pasta.

A indústria e órgãos reguladores do governo emitem diretrizes e especificações para a resistência à compressão de pastas cimentos utilizadas para certas aplicações. Muitos destes regulamentos lidam especificamente com as regiões mais rasas, onde o centro das preocupações é isolamento satisfatório de reservas de água doce.

Entretanto, existem diretrizes para resistências preferenciais, antes de perfurar (500 psi ou 3,5 MPa) e perfurando (2.000 psi ou 14 MPa). Portanto, é importante selecionar um projeto que se pode atender a esses critérios. A Resistência à compressão também pode se tornar uma questão crítica ao cimentar através intervalos, tais como zonas móveis ou zonas de perda que vão exigir a estimulação subsequente. Em algumas áreas (por exemplo, poços de águas profundas com baixas temperaturas de formação) a taxa de desenvolvimento de força é muitas vezes mais importante do que a resistência à compressão (NELSON, 2006).

2.6.2 Módulo de elasticidade

O conceito de módulo de elasticidade ou Módulo de *Young* pode ser compreendido através de uma mola, um componente elástico, de comprimento l_0 , cujo alongamento (x), sendo ($x = l - l_0$), é proporcional à força, F , que aplicamos sobre ela. Usando-se uma constante de proporcionalidade adequada, k (constante de Hooke), podemos escrever a igualdade: $F = k \cdot x$.

Já uma barra, de qualquer tipo de material, com um comprimento l_0 e área da seção transversal A_0 , também pode ser ‘vista’ como uma mola. Assim, aplicando-se uma força, a barra se estica ou comprime, conforme a direção da força, segundo a lei de Hooke.

Normalizando-se a força em relação à área, e o alongamento em relação ao comprimento inicial, podemos rescrever a equação mostrada como:

$$\frac{F}{A_0} = E \cdot \left(\frac{l - l_0}{l_0} \right) \quad (2.2)$$

ou, usando-se a simbologia padrão da engenharia: $\sigma = E \cdot \varepsilon$, onde σ é a tensão e ε é o alongamento relativo ou, simplesmente, alongamento. A nova constante de proporcionalidade, E, é chamada de módulo de elasticidade, ou de Young (HECK, 2014).

Termoplásticos, como a poliamida, polipropileno e polietileno, ou polímeros, como estireno divinilbenzeno ou estireno butadieno, são compatíveis com estes desempenhos critério. Porque as densidades específicas destas materiais situar-se entre 0,9 e 1,2, eles podem também reduzir a densidade sistema de cimento (NELSON, 2006). Tabela 2.4 apresenta propriedades mecânicas dados de cimentos conjunto contendo várias quantidades de partículas flexíveis.

Tabela 2.4 - Propriedades Mecânicas de pastas cimentos contendo partículas flexíveis

Partícula Flexível (volume %)	Densidade da pasta (lb/gal)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à compressão (MPa)
Estireno divinilbenzeno	14,0	2,52	3,595	33,5
Estireno divinilbenzeno	12,1	1,10	1,339	1,930
Poliamida	14,0	2,80	2,580	27,9
Polipropileno	14,0	2,27	2,941	21,6
Polipropileno	13,7	2,63	3,020	26,3
Estireno- butadieno	14,2	2,06	2,085	14,5
Polietileno	13,6	2,11	2,067	22,9

FONTE: NELSON, 2006

2.6.3 Coeficiente de Poisson

Quando um corpo é deformado é um eixo, conseqüentemente apresenta deformação no outro eixo. Ou seja, se um corpo é submetido a uma força axial de tração, ele se alonga, mas se contrai lateralmente.

No início do século XIX, o cientista francês S. D. Poisson percebeu que na faixa de elasticidade a razão entre essas deformações é constante. Esta constante é denominada *coeficiente de Poisson* (HIBELLER, 2010).

A relação entre a deformação transversal e a deformação longitudinal dentro da região elástica é conhecida por coeficiente de Poisson. Assim:

$$\nu = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_l} \quad (2.3)$$

O coeficiente de Poisson é adimensional varia entre 0,25 e 0,35 para sólidos não porosos. O valor máximo para o coeficiente é 0,5 (coeficiente da borracha) e o seu valor mínimo é zero (coeficiente da cortiça).

Segundo OHAMA, 1995, a relação do Coeficiente de Poisson para pastas de cimento aditivadas com látex SBR é próxima às pastas de cimento sem a presença do aditivo polimérico. A Tabela 2.5 mostra a variação do Coeficiente de Poisson decorrente da variação da concentração do Látex SBR.

Tabela 2.5 - Coeficiente de Poisson para pastas de cimento modificadas com Látex SBR

Tipos de Pastas	Razão Polímero-Cimento (%)	Coeficiente de Poisson
Padrão	0	0,17
	5	0,16
Modificada com Látex SBR	10	0,18
	15	0,18
	20	0,18

Fonte: OHAMA, 1995

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a formulação das pastas foram levados em consideração valores de temperatura e pressão usuais em poços perfurados no Rio Grande do Norte. A profundidade utilizada foi de 600m, com temperatura de circulação (BHCT) de 91°F (32,8°C), com base no gradiente geotérmico de 2,3°F/100 pés.

3.1 MATERIAIS

As pastas preparadas tiveram volume total de 600ml, conforme a norma API RP10B. Este volume, e também seu preparo, representa em escala reduzida o processo de preparação. Apenas Antiespumante e Látex SBR foram utilizados como aditivos. A Tabela 3.1 elenca todos os componentes utilizados, fabricantes e volumes específicos.

Tabela 3.1 - Componentes utilizados nas formulações

Componentes	Fabricante	Volume específico (gal/lb)
Cimento ARS CPP Classe G	Holcim	0,0382
Sílica <i>Flour</i>	Holcim	0,0452
Água potável		0,1202
Antiespumante	Agema DEF-1520	0,1223
Látex SBR	Baker Hughes	0,1163

Foi utilizado o cimento ARS CPP classe G fornecido pela *Holcim Brasil S.A.*, localizada em Cantagalo/RJ. Este cimento Portland é constituído basicamente de clínquer portland finamente moído e gesso. Produto químico preparado de acordo com a CAS 65997-15-1.

Foi utilizada Sílica *Flour* em 40% do volume total em todas as pastas para evitar o fenômeno de retrogressão, ou seja, perde de propriedades mecânicas em altas temperaturas. A sílica substitui parcialmente o cimento na mistura final, assim, reduz a razão CaO/SiO₂.

O Antiespumante Agema DEF-1520, base silicone, foi utilizado para evitar a tendência à formação de espuma devido à presença do Látex nas pastas. Estes experimentos foram aditivados apenas com antiespumante a uma concentração de 0,03gpc para todas as formulações.

Por fim, o Látex SBR, o BA-86L, fornecido pela *Baker Hughes do Brasil Ltda.*, localizada no Rio de Janeiro/RJ.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Planejamento experimental

Foi realizado um **planejamento fatorial completo 2³**, incluindo 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios. Para um planejamento 2³ foi necessário estabelecer três fatores variáveis: Massa específica (lb/gal), Concentração do látex (gpc) e Tempo de cura (dias).

O látex SBR é um aditivo largamente usado na composição de pastas de cimentos com duas aplicações principais: contribuir para evitar a passagem de gás pela bainha de cimento ou gerar comportamento flexível nas pastas. Esta segunda aplicação é estudada neste trabalho, sendo, a **Concentração do Látex SBR (gpc)** o principal objeto de estudo.

Outros fatores também podem influenciar fortemente o comportamento mecânico das pastas de cimento, tais como massa específica e tempo de cura. A **Massa específica da pasta de cimento (lb/gal)** é largamente estudada na literatura para adequar tais pastas ao gradiente de fratura do poço, entretanto, a variação deste fator acarreta em variações de resistência também. Já o tempo de cura é estudado na cimentação para adequar a velocidade de pega e adequação das propriedades com a necessidade de cada poço, juntamente com a bombeabilidade. Ao longo da cura do cimento, estágios de hidratação são cumpridos, de forma que a hidratação do cimento e, conseqüentemente, as adequação das propriedades ocorrem ao longo do tempo corrido. Ao ser exposta a esforços ainda em fases críticas de cura, a pasta de cimento pode responder de forma aquém da necessária, sendo assim, a variável **Tempo de Cura (em dias)** também foi estudada neste trabalho.

A massa específica da pasta de cimento foi variada entre 14,6lb/gal a 15,80lb/gal, seguinte os intervalos determinados pelo planejamento experimental.

A concentração do látex SBR foi variada entre 0gpc e 4 gpc (galão por pé cúbico) durante o estudo através do planejamento experimental com o intuito de inferir a influência deste componente. O tempo de cura foi variado entre 4 dias e 28 dias.

A tabela a seguir descreve as variáveis utilizadas e os intervalos de variação o DCCR (Delineamento composto central Rotacional).

Tabela 3.2 - Valores utilizados no DCCR para três fatores

Variações	Código	-1,68	-1	0	1	+1,68
Massa específica (lb/gal)	x ₁	14,6	14,80	15,2	15,60	15,8
Concentração de Látex (gpc)	x ₂	0	0,80	2	3,20	4
Tempo de cura (dias)	x ₃	4	9	16	23	28

Para realização do planejamento experimental, as variáveis são combinadas de todas as formas possíveis utilizando apenas pontos fatoriais (+1 e -1), totalizando oito ensaios. Mais seis ensaios utilizando um ponto axial (+1,68 ou -1,68) por vez em cada variável combinado com os valores de ponto central (0) nas demais variáveis. E, por fim, mais três ensaios repetidos analisando apenas utilizando valores de ponto central em todas as três variáveis. Estas repetições nos pontos centrais analisam a estabilidade dos resultados do sistema.

A tabela 3.3 apresenta as variáveis para cada experimento respectivamente ao descrito no parágrafo anterior.

Tabela 3.3 - Valores codificados para os componentes das formulações

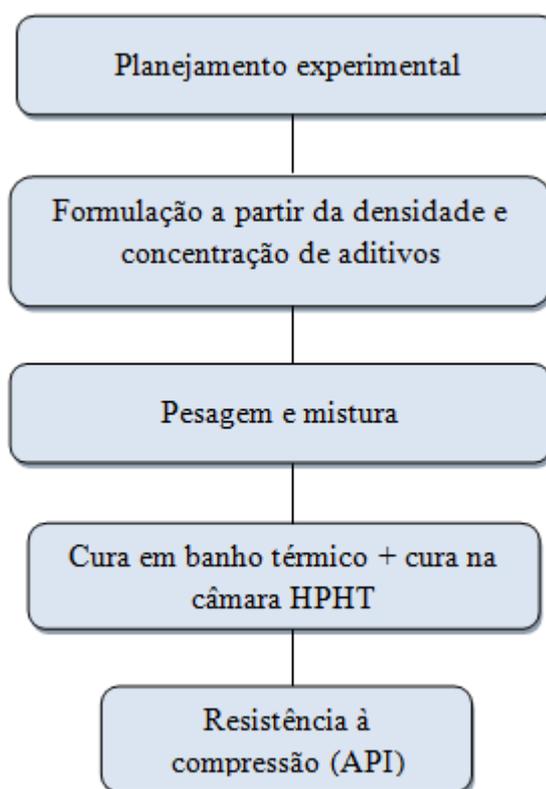
Ensaio	x₁	x₂	x₃
1	-1,00000	-1,00000	-1,00000
2	-1,00000	-1,00000	1,00000
3	-1,00000	1,00000	-1,00000
4	-1,00000	1,00000	1,00000
5	1,00000	-1,00000	-1,00000
6	1,00000	-1,00000	1,00000
7	1,00000	1,00000	-1,00000
8	1,00000	1,00000	1,00000
9	-1,68179	0,00000	0,00000
10	1,68179	0,00000	0,00000
11	0,00000	-1,68179	0,00000
12	0,00000	1,68179	0,00000
13	0,00000	0,00000	-1,68179

14	0,00000	0,00000	1,68179
15	0,00000	0,00000	0,00000
16	0,00000	0,00000	0,00000
17	0,00000	0,00000	0,00000

As 17 formulações utilizadas estão descritas no Anexo I.

A partir das formulações propostas, foram realizados ensaios para a determinação das propriedades mecânicas de cada formulação e estudados valores de Resistência à compressão, Módulo de elasticidade e Coeficiente de Poisson. Todos os ensaios foram realizados conforme procedimentos estabelecidos pela API RP 10B. Na figura abaixo está apresentado o fluxograma que descreve a metodologia realizada neste trabalho.

Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia empregada



3.3 FORMULAÇÕES DAS PASTAS

A formulação de uma pasta de cimento se inicia com o cálculo do rendimento, fator água-cimento (FAC), fator água de mistura e das concentrações de cada produto utilizado. Para obtenção das diversas propriedades de uma pasta, fixam-se o peso específico da mesma e as concentrações de aditivos sólidos e líquidos. Todos esses cálculos são efetuados de acordo com a norma API RP 10B.

Para efetuar os cálculos é necessário conhecer as densidades absolutas dos materiais a serem utilizados nas formulações

As pastas foram calculadas para uma quantidade de componentes de modo a ser obtido 600 cm³ de pasta de cimento. Esta é a quantidade necessária para a realização dos ensaios de laboratório, segundo a API. Todos os materiais utilizados na preparação das pastas foram pesados em uma balança digital *Tecnal Mark 3100* com resolução de 0,01g.

3.4 MISTURAS DAS PASTAS FORMULADAS

A Mistura seca é a mistura homogênea de cimento com componentes sólidos, neste trabalho foram apenas cimento e sílica *flour*. Já a água de mistura é o fluido composto pela água e aditivos sólidos dissolvidos ou líquidos.

Para a mistura final, foi utilizado Misturador da marca *Chandler Engineering*, modelo 30-60. A mistura seca foi adicionada na água de mistura já presente no copo misturador através de funil de colo curto. A adição foi realizada uniformemente na velocidade de 4000 rpm por até 15 segundos. Após finalizar a adição da mistura seca, sem interromper, foi instalada a tampa central e agitado a pasta por mais 35 segundos a velocidade de 12000 rpm.

3.5 CURAS DOS CORPOS DE PROVA

Os tempos de cura utilizados ao longo dos ensaios variaram de 4 a 28 dias. Entretanto, devido às pastas serem testadas para condições de poços em injeção de vapor, os três últimos dias do tempo de cura ocorreram na Câmara de cura HPHT para todas as pastas.

Em todos os dias que antecederam os três últimos, os corpos de provas permaneceram no Banho termostático para viscosímetro *FANN®Thermo-Cup* a uma

temperatura estática de poço de 52°C. Nos três dias finais os corpos de provas foram colocados na Câmara de cura HPHT para entrar em contato com altos valores de temperatura e pressão.

Todo o procedimento foi feito de acordo com a NBR 7215, que regulamenta todos os processos agregados, bem como o ensaio de resistência à compressão.

3.6 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Este ensaio é realizado com o objetivo de determinar a resistência à compressão da pasta de cimento quando já endurecida. Tal informação possibilita estimar a resistência que a pasta endurecida pode desempenhar em campo.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em temperatura ambiente, utilizando-se uma velocidade de carregamento de 0,3MPa/s.

As pastas foram preparadas conforme o item 3.2, vertendo a pasta em três metálicos de dimensões a pasta em três moldes metálicos de forma cilíndrica de 50 mm de diâmetro com 100 mm de altura. Depois, foram levados à cura, à temperatura de 52 °C e a pressão atmosférica, em um Banho Termostático Nova Ética Modelo 500/3DE com água, que possui dimensões adequadas à imersão completa dos moldes e também um sistema de circulação realizado por um agitador.

Após serem desmoldados, os corpos de provas foram enxugados e suas dimensões foram medidas com um paquímetro a fim de avaliar rebaixamento. A resistência à compressão foi determinada em uma Máquina Universal de Ensaio Shimadzu Autograph Modelo AG-I, controlada pelo programa TRAPEZIUM 2.

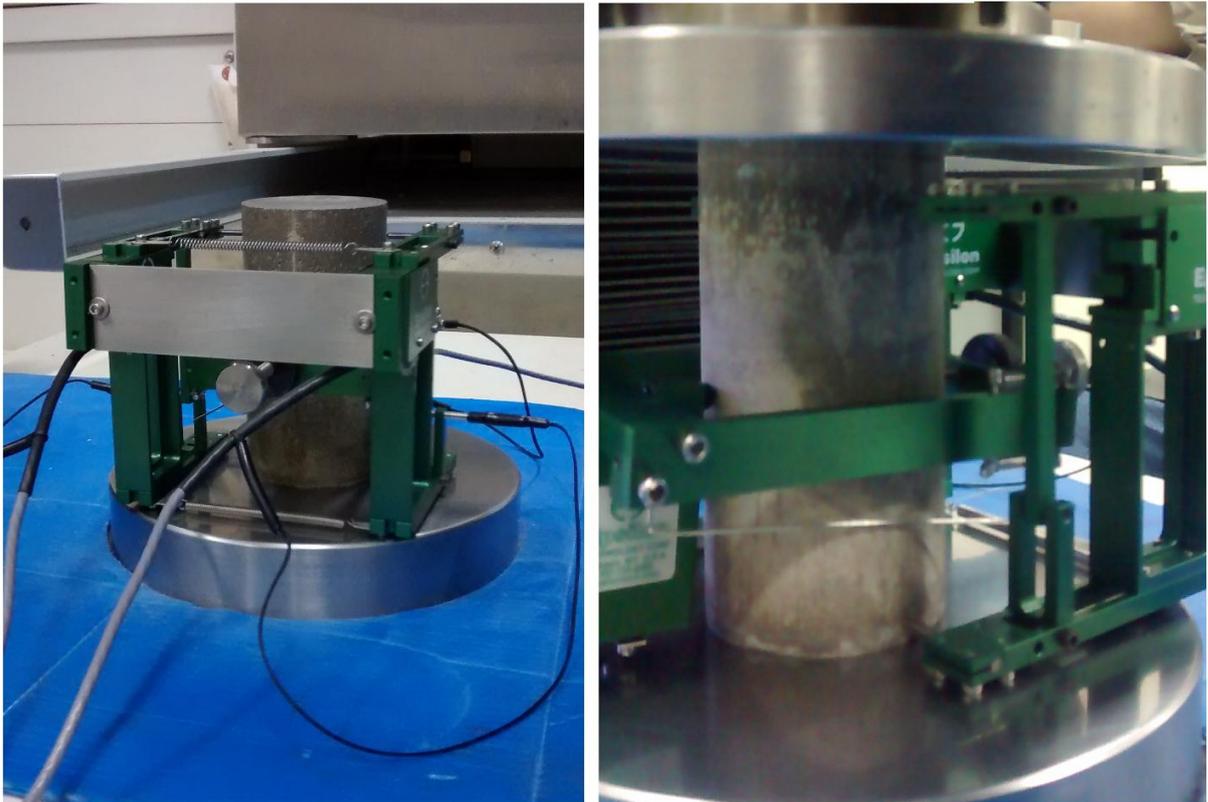
3.6.1 Extensômetros

Utilizaram-se os extensômetros para obtenção das deformações (transversal e longitudinal), sendo então possível calcular o módulo de elasticidade.

Através do uso de Extensômetros também foi possível determinar o módulo de Poisson. Os dois extensômetros são posicionados de forma que possam medir as tensões de forma biaxial. Mais precisamente falando, as deformações na direção longitudinal ou axial e na direção lateral ou radial.

Os extensômetros utilizados são da marca *Epsilon technology corp* e de modelos 3975-0008-ST e 3542RA1-080M-250M-ST. Eles são acoplados como mostrado na figura a seguir. As medições de deformação são feitas no decorrer do ensaio.

3.2 - Extensômetros posicionados para ensaio de Resistência à compressão. Visão frontal (esquerda) e visão lateral (direita)



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos na fase experimental serão apresentados e discutidos de acordo com a ordem descrita a seguir:

- ◆ Resistência à compressão
- ◆ Módulo de elasticidade
- ◆ Coeficiente de Poisson

Foi utilizado um planejamento experimental para sistematizar as análises.

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizado um planejamento composto central completo 2^3 , incluindo 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios. A Tabela 4.1 apresenta os valores utilizados no planejamento.

Tabela 4.1 - Valores utilizados do DCCR para três fatores

Variações	Código	-1,68	-1	0	1	1,68
Massa específica (lb/gal)	x_1	14,6	14,80	15,2	15,60	15,8
Concentração Látex (gpc)	x_2	0	0,80	2	3,20	4
Tempo de cura (dias)	x_3	4	9	16	23	28

Os valores utilizados são encontrados a partir da definição dos valores máximos de amplitude estudada em cada fator igualados aos valores mais amplos dos códigos. Em seguida realiza-se interpolação para a obtenção dos demais valores.

Os valores dos códigos, mais especificamente os pontos axiais (por exemplo, -1,68 e 1,68), são definidos através da quantidade de fatores utilizados pela fórmula:

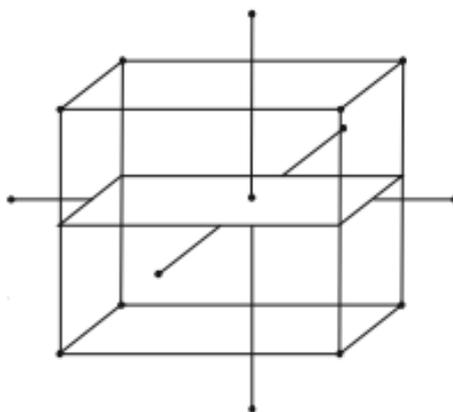
$$\alpha = (2)^{n/4} \quad (4.1)$$

Sendo α o módulo dos pontos axiais e n o número de fatores estudados.

Segundo HAALAND (1989), existem três caminhos para resolução de um problema experimental de duas ou três variáveis. As possibilidades são: Análise Univariada, Matriz com todas as combinações e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

O delineamento composto central rotacional, utilizado neste trabalho, apresenta uma solução do projeto experimental e pode ser feita usando um número menor de medidas e explorando todo o espaço experimental. Para o planejamento fatorial completo 2^3 , é necessária a realização de dezessete ensaios, sendo oito ensaios fatoriais, representados pelos vértices do cubo, mais seis ensaios nos pontos axiais (para testar o modelo de segunda ordem) e mais três ensaios repetitivos na condição central, como descrito na Figura 4.1:

Figura 4.1 - Delineamento Composto Central Rotacional com 17 pontos



Desta forma, é possível calcular o erro experimental quando se toma o cuidado de repetir pelo menos três vezes a condição do ponto central, indispensável para avaliar a reprodutividade do processo. É possível ainda, elaborar um modelo matemático, que se validado estatisticamente, pode ser usado para obtenção da Superfície de Resposta e através desta análise determinar as condições otimizadas, conhecendo-se a significância estatística das respostas (RODRIGUES e IEMMA, 2014).

O termo de erro utilizado para todo o tratamento estatístico foi o Erro Puro. Na literatura, o termo de erro SS residual é indicado para planejamento fracionário e planejamento *Placket & Burman*. Sendo assim, como foi utilizado um planejamento composto central, não seria adequado utilizar o SS residual. Foi considerado um intervalo de confiança de 95%.

4.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Para que uma pasta de cimento possa ser utilizada na cimentação primária de poços de petróleo, a mesma deve atender requisitos mecânicos mínimos, independente da temperatura a qual será submetida. Portanto, esta seção mostra os resultados obtidos nas medições de resistência à compressão, e as curvas obtidas.

Os valores decodificados das variáveis independentes e o valor de resposta da variável dependente (Resistência à compressão) estão apresentados na tabela 4.2:

Tabela 4.2 - Valores decodificados para realização dos experimentos e resposta de Resistência à compressão

Ensaio	Massa específica (lb/gal)	Concentração do Látex (gpc)	Tempo de cura (dias)	Resistência à compressão (MPa)
1	14,80	0,80	9,00	17,4042
2	14,80	0,80	23,00	26,6217
3	14,80	3,20	9,00	16,1853
4	14,80	3,20	23,00	19,2627
5	15,60	0,80	9,00	23,6737
6	15,60	0,80	23,00	29,7154
7	15,60	3,20	9,00	19,6161
8	15,60	3,20	23,00	25,6434
9	14,60	2,00	16,00	17,6872
10	15,80	2,00	16,00	23,0758
11	15,20	0,00	16,00	29,8102
12	15,20	4,00	16,00	17,1833
13	15,20	2,00	4,00	15,569
14	15,20	2,00	28,00	20,4407
15	15,20	2,00	16,00	19,4504
16	15,20	2,00	16,00	20,3868
17	15,20	2,00	16,00	21,7588

A tabela 4.2 apresenta os valores medidos de Resistência à compressão em MPa para as 17 formulações propostas pelo planejamento experimental. Estes ensaios ocorreram de forma independente, entretanto, foram submetidos aos mesmos materiais e métodos. A partir destes resultados é possível elaborar um modelo capaz de indicar uma resposta de Resistência à compressão para qualquer variação dos fatores. Este modelo não apresenta valores exatos resposta devido às limitações normais dos procedimentos experimentais. Assim, também é necessário analisar a viabilidade do modelo gerado.

4.2.1 Tabela dos Coeficientes de Regressão

A Tabela 4.3 apresenta os valores dos coeficientes de regressão, os valores relativos a erros e coeficientes que atribuem características de significância aos fatores.

Tabela 4.3 - Coeficientes de regressão para a resposta de Resistência à compressão

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95%	+95%
Média	20,42683	0,669009	30,53296	0,001071	17,54831	23,30534
Massa específica (L)	2,06762	0,314172	6,58117	0,022318	0,71585	3,41940
Massa específica (Q)	0,30906	0,345793	0,89377	0,465757	-1,17877	1,79688
Concentração de Látex (L)	-2,77834	0,314172	-8,84335	0,012547	-4,13011	-1,42656
Concentração de Látex (Q)	1,41047	0,345793	4,07894	0,055177	-0,07736	2,89829
Tempo de cura (L)	2,38394	0,314172	7,58799	0,016928	1,03216	3,73571
Tempo de cura (Q)	-0,53121	0,345793	-1,53622	0,264282	-2,01904	0,95661
1 por 2	0,05604	0,410486	0,13652	0,903916	-1,71014	1,82222
1 por 3	-0,02824	0,410486	-0,06879	0,951415	-1,79442	1,73794
2 por 3	-0,76931	0,410486	-1,87415	0,201762	-2,53549	0,99687

Através dos coeficientes de t e p é possível atribuir relevância estatística a cada fator presente na coluna “Fatores”.

O coeficiente t é calculado através do *Gráfico t de Student*, a partir dos valores do grau de liberdade e do intervalo de confiança. Neste caso, o número de graus de liberdade é 2 e o intervalo de confiança é 0,05, ou seja, 95%. Utilizando a tabela, $t_{(2;0,05)} = 2,920$. Para o fator ser estatisticamente significativo cada fator deve satisfazer a inequação:

$$t > t_{(2;0,05)} \times 2(\text{Erro padrão}) \quad (4.2)$$

Já o coeficiente p deve ser menor do que o valor do intervalo de confiança. Neste caso, todos os coeficientes p que são menores que 0,05 são estatisticamente significativos.

Assim, todos os fatores que obedeceram às condições a cima são estatisticamente significativos, ou seja, em 95% dos casos, tais fatores são de completa relevância para o resultado da resposta. Os demais exercem pouca alteração nos valores de resistência à compressão quando alterados.

A tabela indica fatores lineares com (L) e fatores quadráticos com (Q). Os fatores são considerados lineares quando se analisa apenas a influência deste fator sobre as respostas e são considerados quadráticos quando se analisa a influência deste fator sobre ele mesmo também.

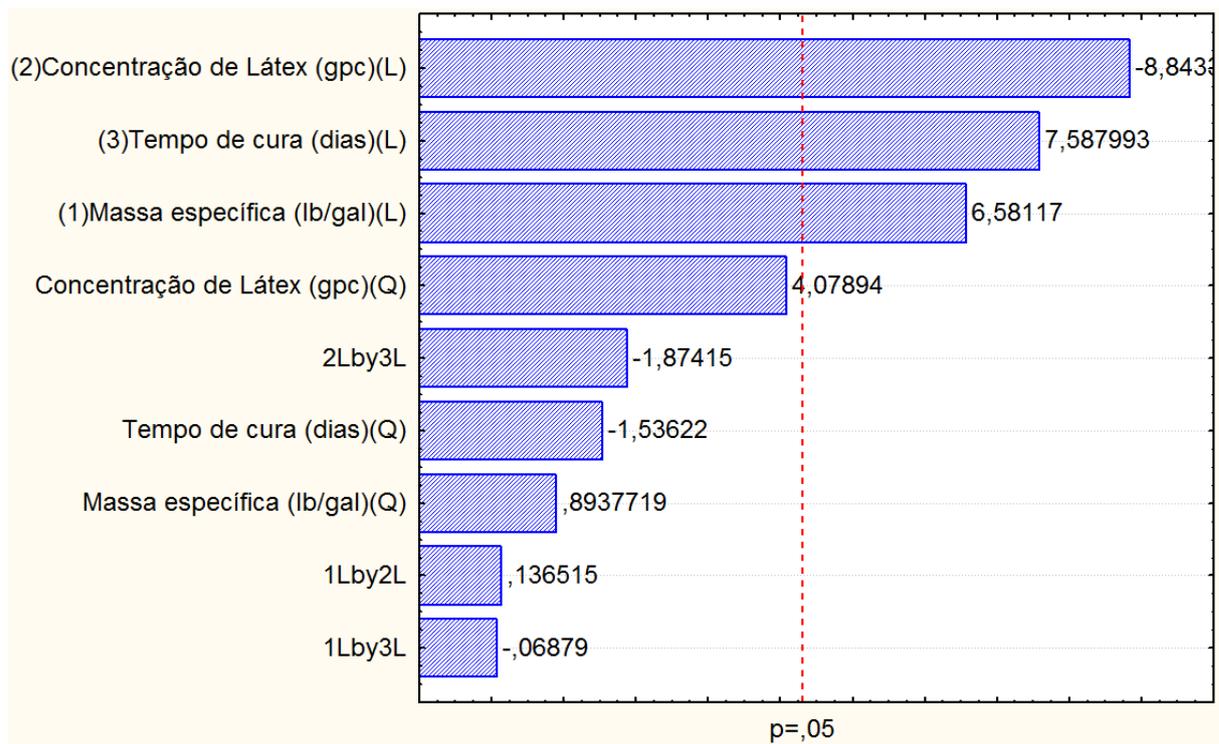
Os fatores estatisticamente significativos foram Concentração de Látex (L), Tempo de cura (L) e Massa específica (L), destacados em vermelho. Este resultado indica a importância dos três fatores principais e sua influência direta nos resultados. Entretanto, mostra que não há significância quadrática, ou seja, não há possibilidade de uma aplicação em excesso de um fator reverter o efeito do mesmo. Mostrou também que não há relação relevante entre os fatores, ou seja, a ocorrência de um fator não altera a influência de outro na resposta.

4.2.2 Diagrama de Pareto

A partir, também, de fatores significativos, é possível construir o Diagrama de Pareto. Este diagrama apresenta a significância dos resultados, com 95% de confiança, representado pela linha tracejada vermelha, correspondente ao valor de $p = 0,05$. Na Figura 4.2 os resultados da tabela de coeficientes de regressão foram confirmados. As alturas das barras

correspondem aos resultados dos efeitos das variáveis e em ordem decrescente. O cálculo dos efeitos lineares e quadráticos indica o quão grande o efeito é e se é estatisticamente significativo. As variáveis que apresentam valores positivos indicam que o aumento de seus níveis é proporcional ao aumento da resistência à compressão, e para valores negativos ocorre o inverso.

Figura 4.2 - Diagrama de Pareto para planejamento composto central 2^3 para análise de resistência à compressão



A **Concentração do látex** e o **Tempo de cura** da pasta de cimento são os fatores mais estatisticamente significativos, ou seja, suas alterações influenciam fortemente no valor final de resistência à compressão da pasta de cimento.

O aumento da **Concentração do látex** é inversamente proporcional aos valores de Resistência à compressão e é o fator de maior influência nesse sistema.

De forma geral, a utilização de látex em pastas de cimento amplia os valores de deformação sob tração ou sob flexão do sistema comparado ao sistema sem a presença deste aditivo (RAMACHANDRAN, 1985).

O látex SBR é um componente polimérico aquoso viscoso que é capaz de alterar valores de viscosidade da pasta de cimento ainda visualmente. O aumento da concentração do

Látex SBR contribui para a diminuição da dispersão das partículas e de suas velocidades de movimentação, o que aumenta o atrito entre elas e, portanto, piorando a fluidez.

A resistência à compressão é inversamente proporcional à concentração de Látex SBR na pasta. Isso ocorre devido à adição do Látex tornar o material consideravelmente mais flexível devido a sua falta de simetria ao longo da cadeia. Fazendo com que a resistência da pasta de cimento seja mais dependente da concentração de polímero (ADNAN ÇOLAK, 2005).

O aumento da concentração do Látex SBR não apenas diminui a resistência à compressão, mas também a taxa de ganho de resistência do material, uma vez que quando maior a presença do polímero, maior será a quantidade de estrutura amorfa presente na pasta de cimento (OLIVEIRA, 2011).

Outro fator significativo é que o aumento da concentração do Látex aumenta consideravelmente o número de poros na superfície de fratura dos corpos. Possivelmente este comportamento tenha ocasionado o alto valor do efeito do fator **Concentração de Látex (Q)**.

Segundo TAYLOR, 1997, aos 28 dias de **cura** o cimento Portland atinge entre 70 e 80% do seu grau de hidratação. Sendo durante o processo de hidratação que os componentes cristalinos do cimento formam uma estrutura rígida. Estes componentes podem ser definidos como compostos fundamentais mais complexos, os quais determinam as propriedades do cimento.

O fator **Massa específica** também promove considerável alteração na resistência à compressão. Os valores de densidade são proporcionais ao grau de concentração de massa e agrupamento morfológico. Assim, quanto maior a densidade, maior é a rigidez de um corpo, maior é a resistência à compressão.

4.2.3 Equação do modelo quadrático

A Equação do modelo quadrático estima a superfície de respostas por um modelo que retorna valores de resistência à compressão a partir da entrada dos valores das variáveis. Esta equação é determinada levando em consideração os coeficientes dos efeitos estimados apenas dos valores estatisticamente significativos. Entretanto, para o cálculo da ANOVA (item 4.2.5), foram considerados todos os valores, assim esta equação deve ser utilizada com todos os valores dos efeitos.

Tabela 4.4 - Coeficientes dos efeitos estimados para a resposta de Resistência à compressão

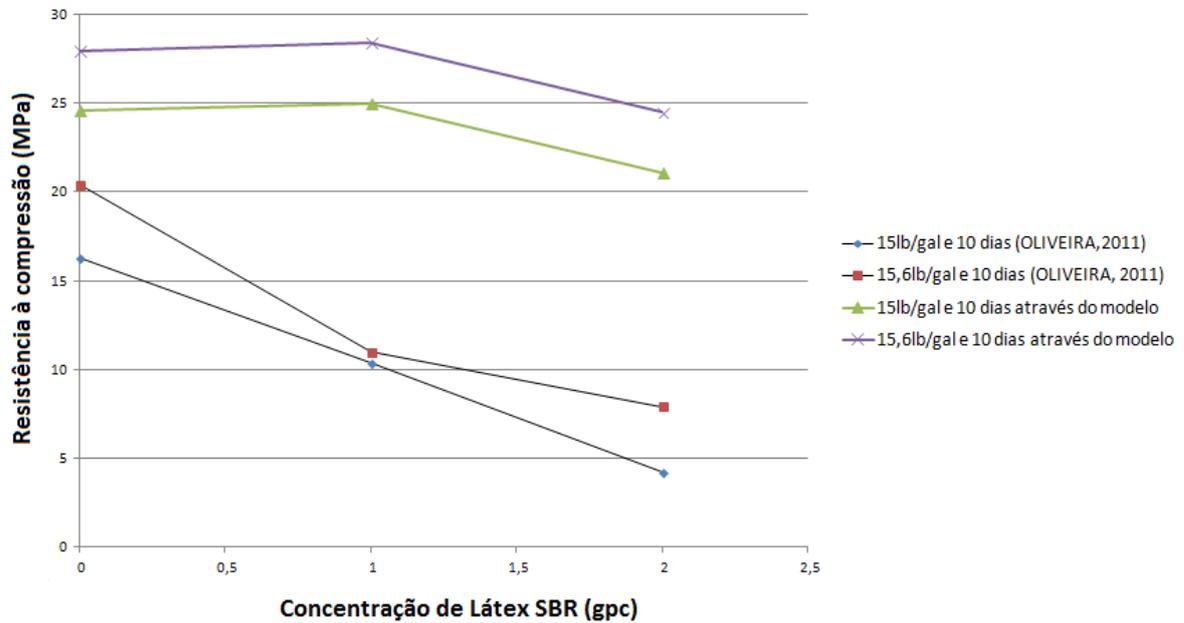
Fatores	Coeficientes dos efeitos estimados	Coeficiente de erro Padrão	-95%	+95%
Média	20,42683	0,669009	17,54831	23,30534
Massa específica (L)	2,06762	0,314172	0,71585	3,41940
Massa específica (Q)	0,30906	0,345793	-1,17877	1,79688
Concentração de Látex (L)	-2,77834	0,314172	-4,13011	-1,42656
Concentração de Látex (Q)	1,41047	0,345793	-0,07736	2,89829
Tempo de cura (L)	2,38394	0,314172	1,03216	3,73571
Tempo de cura (Q)	-0,53121	0,345793	-2,01904	0,95661
1 por 2	0,05604	0,410486	-1,71014	1,82222
1 por 3	-0,02824	0,410486	-1,79442	1,73794
2 por 3	-0,76931	0,410486	-2,53549	0,99687

Desta forma, a equação do modelo quadrático é:

$$\text{Resistência à compressão} = 20,43 + 2,06 (\text{Massa específica}) + 0,30(\text{Massa específica})^2 - 2,78 (\text{Concentração de Látex}) + 1,41(\text{Concentração de Látex})^2 + 2,39 (\text{Tempo de cura}) - 0,53(\text{Tempo de cura})^2 + 0,06(\text{Massa específica} \times \text{Concentração de Látex}) - 0,03(\text{Massa específica} \times \text{Tempo de Cura}) - 0,76(\text{Concentração de Látex} \times \text{Tempo de Cura})$$

A Figura 4.3 apresenta os resultados de resistência à compressão em função do tempo de cura, nas diferentes concentrações de látex SBR para as pastas de 15,0 lb/Gal e 15,6 lb/gal, respectivamente. Nesta figura são comparadas os resultados encontrados na literatura em OLIVEIRA, 2011 e o resultados determinados a partir das equação do modelo.

Figura 4.3 - Comparativo de Resistência à compressão entre OLIVEIRA, 2011 e as equações do modelo



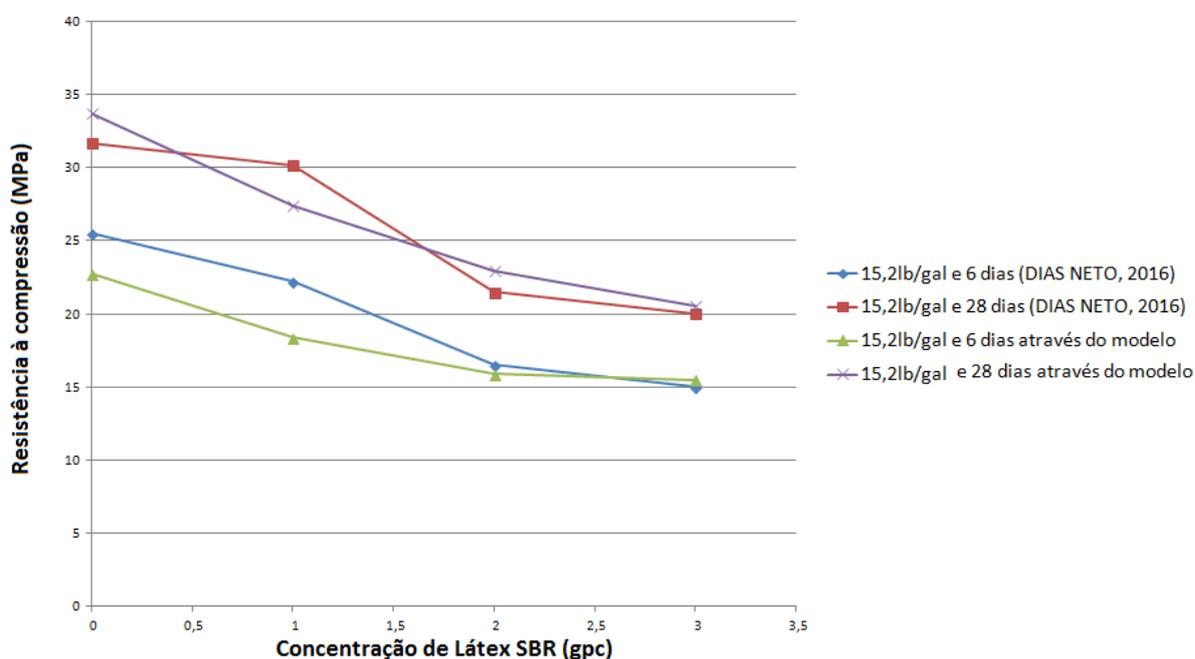
Comparando os valores obtidos de resistência a compressão e para pastas contendo látex obtidos em trabalhos da literatura (OLIVEIRA, 2011), verifica-se que as pastas formuladas neste trabalho apresentam valores de resistência à compressão ligeiramente superiores. É possível atribuir esse desempenho melhor devido a qualidade do cimento utilizado neste trabalho (Classe G da Holcim) e o Látex (Baker Hughes) quando comparado ao cimento utilizado no trabalho citado (cimento classe especial CIMESA) e o (ANCHORTEC Anchortec).

A formulação de pastas de cimento, de forma geral, busca atender características do poço no qual ela será aplicada, assim, pastas de características diferentes podem ser úteis quando aplicadas em situações diferentes.

A Figura 4.4 apresenta os resultados de resistência à compressão e, em função do tempo de cura, nas diferentes concentrações de látex SBR para as pastas de 15,2 lb/gal. São observadas as variações das respostas decorrentes da variação do tempo de cura também.

Nesta figura são comparados os resultados encontrados na literatura em DIAS NETO, 2016 e os resultados determinados a partir da equação dos modelo.

Figura 4.4 - Comparativo de Resistência à compressão entre DIAS NETO, 2016 e as equações do modelo



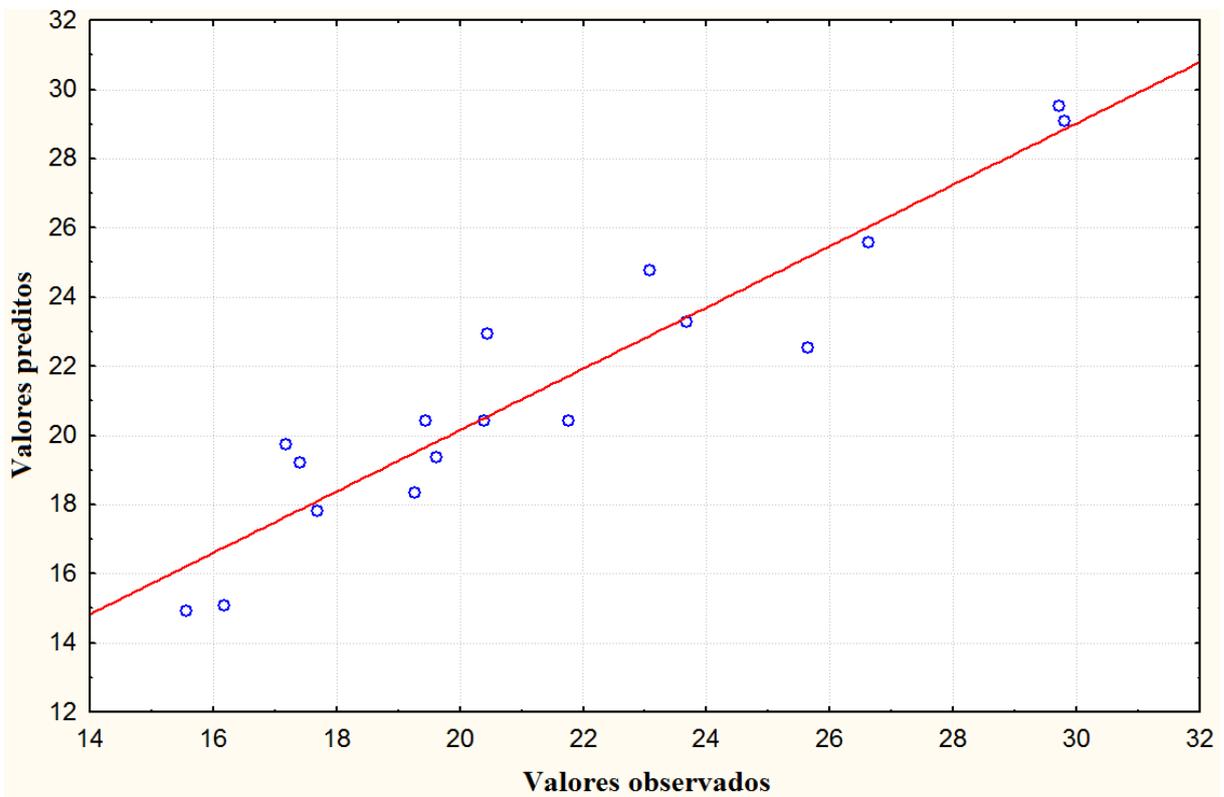
Os resultados de resistência à compressão apresentaram similaridade que confirmam a qualidade do modelo e que os resultados obtidos estão de acordo com os ensaios encontrados na literatura. Neste comparativo, a proximidade dos resultados apontam que os processos e materiais foram semelhantes, entretanto, o que indica a precisão do procedimento experimental são tendências dos gráficos.

4.2.4 Respostas observadas x Respostas previstas

A comparação das respostas observadas e previstas permite analisar a qualidade do modelo proposto anteriormente. Para um bom modelo, estes valores devem estar próximos e os desvios entre eles devem estar distribuídos normalmente (comportamento não tendencioso).

De acordo com o gráfico da Figura 4.5, é possível verificar que os valores experimentais estão próximos da reta da Equação do modelo quadrático (reta vermelha) e os desvios positivos e negativos estão, relativamente, proporcionais, não havendo erro sistemático.

Figura 4.5 - Relação de Valores Previstos pelo modelo e Valores Observados



Em média, houve uma variação de 8,73% comparando cada valor real e previsto pelo modelo. Assim, é possível concluir que apesar da visível dispersão, o comportamento é tido como normal e dentro da média.

4.2.5 Análise de Variância (ANOVA)

O método mais utilizado para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância (ANOVA). Para o entendimento da ANOVA, deve-se interpretar o resultado de cada soma quadrática:

- ◆ Soma Quadrática de Regressão (SQR) – Soma Quadrática dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global.
- ◆ Soma Quadrática Residual (SQR) – Soma Quadrática das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.

- ◆ Soma Quadrática Total (*SQT*) – Soma Quadrática dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

Tabela 4.5 - Análise de variância (ANOVA)

Fontes de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrados médios	F
Regressão	279,86	9	31,10	6,11
Resíduos	35,61	7	5,09	
Falta de ajuste	32,92	5	6,58	4,88
Erro Puro	2,70	2	1,35	
Total	315,47	16		

Na Tabela 4.5 foi calculado o valor do *F de Fisher-Snedecor*. Este fator também pode ser determinado através da tabela (Anexo II) de Distribuição F para intervalo de confiança de 95%. Comparando o F calculado (6,11) e o F tabelado (3,68), o resultado é satisfatório, pois o F calculado deve maior que o F tabelado. E, neste caso, é 1,73 vezes maior.

O coeficiente de regressão (R^2) fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação da regressão em relação à variação das respostas. Em geral, o R^2 é expresso em termos de porcentagem, ou seja, significa quanto em porcentagem os resultados podem ser explicados (CHAVES, 2008).

O F da Falta de ajuste é menor do que o F da Regressão, indicando que não é necessário ajuste no modelo.

O valor de R^2 pode ser determinado através do coeficiente SQ_R / SQ_T . Desta forma, o resultado encontrado foi 0,8871. Esta fator é designado para o quanto mais perto de 1, melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas. Neste caso, satisfatória.

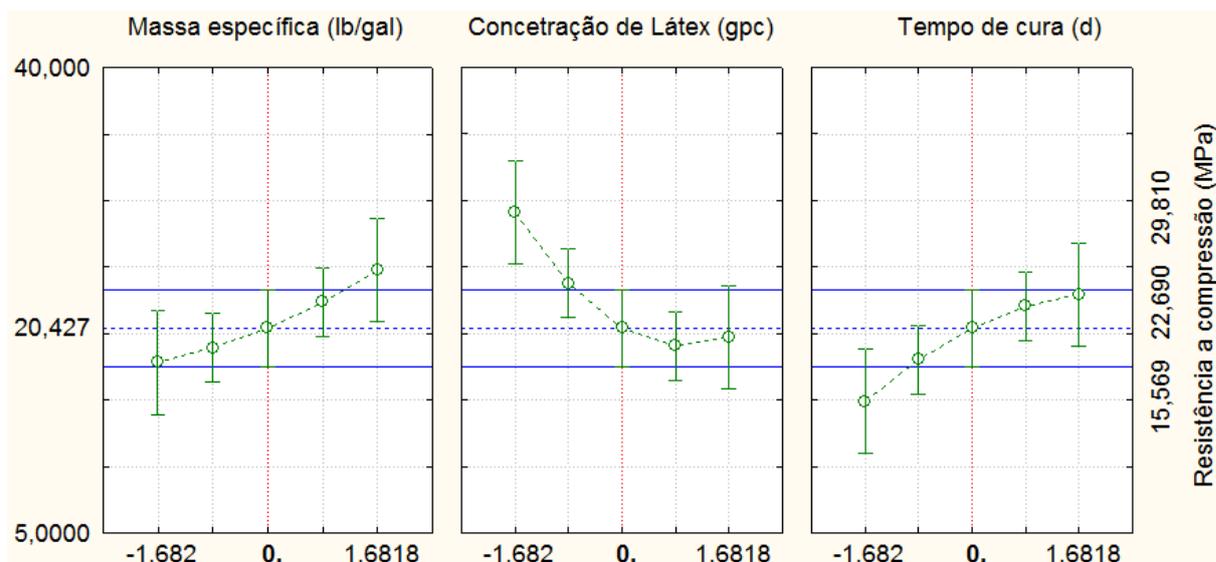
4.2.6 Superfícies de respostas para o modelo quadrático

Os fatores Massa específica e Tempo de cura foram diretamente proporcionais ao aumento da Resistência à compressão do cimento. Já o fator Concentração de Látex SBR, se comportou de forma inversamente proporcional ao aumento da mesma. Esta conclusão não

implica que esta proporcionalidade é constante, ou seja, quando um fator é aumentado, sempre ocorrerá aumento na resposta.

A Figura 4.6 esquematiza com maior precisão como o aumento de cada fator se correlacionou com o aumento da Resistência à compressão.

Figura 4.6 - Perfis para valores preditos



O aumento da **Massa específica** apresenta característica positiva à resistência à compressão. Sua linha de tendência demonstrou concavidade para cima, ou seja, a influência desde fator aumenta no decorrer da sua utilização.

A **Concetração de Látex** é o único fator inversamente proporcional à resistência à compressão. No final da sua linha de tendência é possível identificar um comportamento de estabilização, ou seja, a diminuição da influência deste aditivo. É possível concluir ele pode torna-se pouco eficaz à grandes concentrações. Isto ocorre pois a adição do Látex proporciona aumento dos poros e demais características que podem aumentar a resistência.

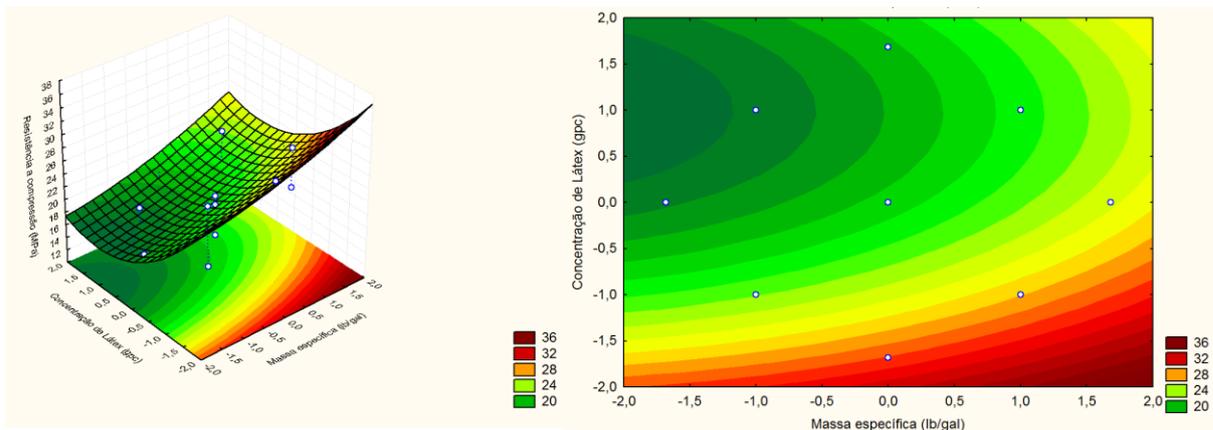
É possível observar que o **Tempo de cura** se comportou de forma praticamente proporcional à resistência à compressão, ou seja, quanto maior o tempo de cura, maior a resistência do cimento. Tal comportamento se justifica, pois o tempo em que o corpo fica em processo de hidratação até a sua estabilização é aproximadamente 28 dias. Durante todo este processo a resistência do cimento se mantém aumentando até a estabilização. Como o maior tempo de cura trabalhado foi exatamente de 28 dias, a maior resistência à compressão aparecer próximo a essa quantidade de dias. A linha de tendência apresentou concavidade

para baixo, o que indica que a intensidade da influência desse fator diminui com o decorrer do aumento dele.

Para estudar as superfícies de respostas é necessário selecionar duas variáveis de cada vez, devido à superfície de respostas correlacionar fatores em duas dimensões.

◆ Massa Específica x Concentração do Látex SBR

Figura 4.7 - Superfícies de resposta para Concentração de Látex x Massa Específica

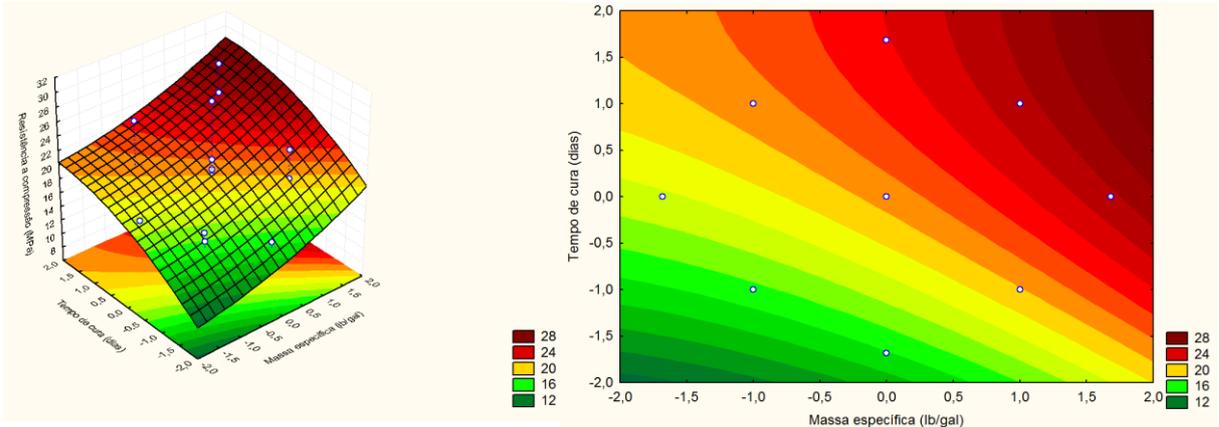


Como esperado, a concentração de valores otimizados ficaram concentrados em posições extremas das superfícies de resposta. O posicionamento no canto inferior direito da imagem a direita confirma a proporcionalidade da Massa específica e a desproporcionalidade do Látex SBR à Resistência à compressão. Entretanto, as faixas de cores vermelhas se concentram por quase toda a extensão da variação da massa específica. Conclui-se que comparando estes dois fatores, a concentração do aditivo polimérico oferece influência superior, pois atinge altos valores de resistência à compressão em diversas densidades.

Esta superfície mostrou um valor mínimo de resposta, isto é, devido ao modelo, a regressão mostrou que os parâmetros quadráticos não foram significativos, sendo o da variável concentração de látex o mais importante, por isso, que se observa um comportamento mais linear na Massa específica e não na concentração do Látex.

◆ Massa Específica x Tempo de Cura

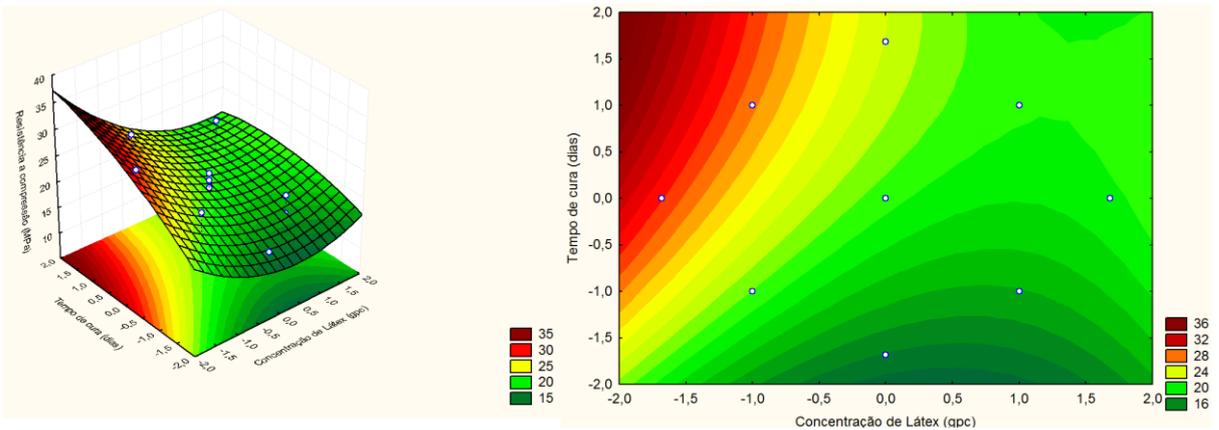
Figura 4.8 - Superfícies de resposta para Tempo de cura x Massa Específica



Para a comparação da influência do Tempo e da massa específica os valores otimizados se concentraram em posições extremas das superfícies de resposta. O posicionamento no canto superior direito da imagem confirma a proporcionalidade da Massa específica e do Tempo de cura à Resistência à compressão.

◆ Concentração de Látex SBR x Tempo de Cura

Figura 4.9 - Superfícies de resposta para Concentração de Látex SBR x Tempo de cura



Analisando a correlação entre Tempo de Cura e Concentração do Látex é possível perceber que a tendência de proporcionalidade de cada fator prevaleceu durante o processo. As faixas avermelhadas reduzidas indicam a dependência de valores específicos dos fatores para se atingir melhores resultado, desta maneira, as faixas verdes expandidas apontam áreas não usuais.

Neste gráfico se observa uma curvatura na superfície de resposta, isto ocorre porque apesar da regressão mostrar que o modelo tem uma tendência plana, ainda a variável Concentração de Látex tem um valor quadrático alto, mostrando um intervalo mínimo na superfície de resposta para este parâmetro.

Observa-se um crescimento normal dos valores de resistência mecânica quando comparada com a evolução com o tempo, pelo avanço das reações de hidratação do cimento. Se compararmos os valores de resistência à compressão com o aumento da concentração de látex podemos observar que ocorre um decréscimo dos mesmos, pois à medida que a concentração do polímero aumenta, uma maior quantidade de estrutura amorfa está presente na pasta de cimento (ÇOLAK, 2005).

Levando em consideração a limitação do estudo bidimensional, é possível concluir que apenas uma análise tridimensional cruzando valores dos três fatores estudados, poderia retornar uma resposta mais precisa. Os valores críticos são os pontos de cada variável para o melhor ponto de resposta no gráfico de superfície tridimensional.

4.2.7 Valores Críticos

Os valores críticos da Tabela 4.6 exibem informações que identificam o ponto na superfície de resposta quadrática que é o mínimo, máximo ou ponto de sela. Os valores críticos para as variáveis previstas são as coordenadas (no eixo das variáveis preditas) de origem da superfície de resposta quadrática.

Os valores críticos exibem os valores mínimos observados, os valores críticos e os máximos observados, respectivamente. Os valores críticos apresentam as coordenadas do ponto de origem da superfície quadrática, para esta aplicação, onde é encontrado o menor valor de resistência à compressão dentro do intervalo de confiança de 95%. Os valores críticos fora do intervalo observado são destacados em vermelho pelo programa estatístico, contudo ainda representam um ponto dentro do da superfície para o intervalo de confiança.

Tabela 4.6 - Valores críticos fornecidos pelo programa

	Observed Minimum	Critical Values	Observed Maximum
Massa específica (lb/gal)	-1,68179	-3,41294	1,681793
Concentração de Látex (gpc)	-1,68179	1,41078	1,681793
Tempo de cura (dias)	-1,68179	1,31302	1,681793

Esta aproximação encontra valores codificados para as três variáveis. Para decodificar os valores foi feita uma interpolação simples a partir dos outros valores preditos. O resultado da decodificação da formulação otimizada é descrito na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Valores críticos decodificados para unidades usuais após interpolação

Massa específica (lb/gal)	
Valor decodificado:	-3,41294
Valor real:	13,8348
Concentração de Látex (gpc)	
Valor decodificado:	1,41078
Valor real:	3,69294
Tempo de cura (dias)	
Valor decodificado:	1,31302
Valor real:	25,1911

4.3 MÓDULO DE ELASTICIDADE

Os valores decodificados das variáveis independentes e o valor de resposta da variável dependente (Módulo de elasticidade) estão apresentados na Tabela 4.8:

Tabela 4.8 - Valores de Módulo de elasticidade para cada formulação

Ensaio	x1	x2	x3	Módulo de elasticidade (MPa)
1	14,80	0,80	9,00	2920,63
2	14,80	0,80	23,00	4942,67
3	14,80	3,20	9,00	3138,16
4	14,80	3,20	23,00	2988,89
5	15,60	0,80	9,00	5057,14
6	15,60	0,80	23,00	6751,76
7	15,60	3,20	9,00	4542,28
8	15,60	3,20	23,00	4668,08
9	14,60	2,00	16,00	3654,15

10	15,80	2,00	16,00	6021,73
11	15,20	0,00	16,00	6594,07
12	15,20	4,00	16,00	3172,56
13	15,20	2,00	4,00	3141,03
14	15,20	2,00	28,00	4343,99
15	15,20	2,00	16,00	4405,41
16	15,20	2,00	16,00	3987,10
17	15,20	2,00	16,00	4155,04

4.3.1 Tabela dos Coeficientes de Regressão

A Tabela 4.9 apresenta os coeficientes de regressão, erro padrão e os coeficientes *t de Student* e *p*. Esses dois últimos coeficientes são utilizados para atribuir relevância estatística aos fatores ou combinação de fatores. Com a coluna dos Coeficientes de regressão é possível determinar a equação do Modelo quadrático.

Tabela 4.9 - Coeficientes de regressão para a resposta de Módulo de elasticidade

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95%	+95%
Média	4190,91	121,2988	34,5503	0,000837	3669,005	4712,819
Massa específica (L)	806,24	56,9630	14,1537	0,004955	561,146	1051,330
Massa específica (Q)	202,81	62,6960	3,2349	0,083735	-66,947	472,572
Concentração de Látex (L)	-738,76	56,9630	-12,9690	0,005893	-983,846	-493,663
Concentração de Látex (Q)	218,85	62,6960	3,4907	0,073174	-50,905	488,614
Tempo de cura (L)	418,57	56,9630	7,3481	0,018021	173,476	663,659
Tempo de cura (Q)	-184,48	62,6960	-2,9425	0,098695	-454,241	85,277

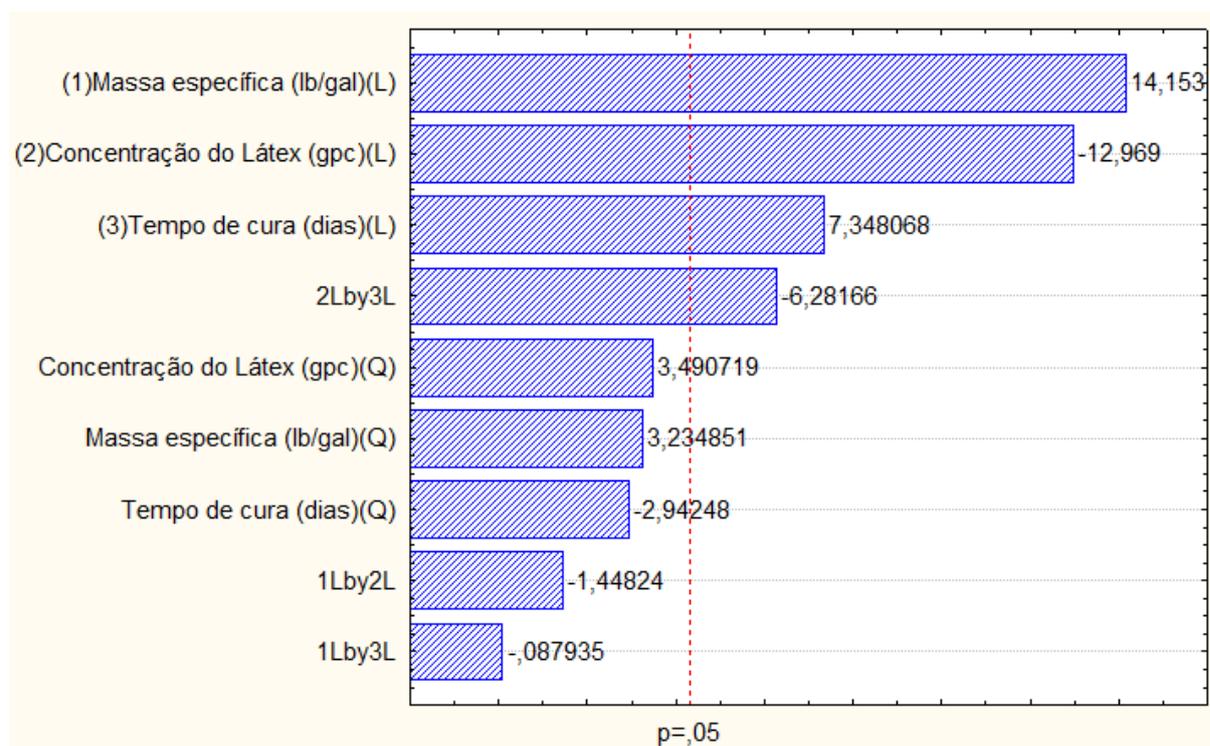
1 por 2	-107,79	74,4257	-1,4482	0,284539	-428,014	212,442
1 por 3	-6,55	74,4257	-0,0879	0,937940	-326,773	313,683
2 por 3	-467,52	74,4257	-6,2817	0,024418	-787,745	-147,289

Utilizando os critérios de significância para os parâmetros t e p , quatro fatores indicaram significância estatística: Massa específica (L), Concentração de Látex (L), Tempo de cura (L) e a relação entre Concentração de Látex e Tempo de cura. Estes fatores (destacados em vermelho) produzem considerável influência nos resultados de Módulo de elasticidade da pasta de cimento.

4.3.2 Diagrama de Pareto

O diagrama de Pareto (Figura 4.10) foi utilizado para determinar a significância dos fatores nos intervalo de confiança padronizado de 95%. Assim, também, os fatores que apresentaram coeficiente p a cima de 0,05 apresentaram significância estatística.

Figura 4.10 – Diagrama de Pareto para planejamento composto central 2^3 para análise do módulo de elasticidade



De acordo com o diagrama, há grande influência da **Massa específica** e a **Concentração do látex** no resultado do módulo de elasticidade. Os três fatores principais oferecem influência, sendo maiores esses dois. Os efeitos quadráticos não se mostraram significativos. O módulo de elasticidade é compreendido como a razão entre a tensão e a deformação da direção da carga aplicada. É a máxima tensão suportada pelo material sem haver deformação permanente, é o parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez do material. O módulo de Elasticidade tem origem na energia de ligação entre os átomos do material e divide os materiais em aproximadamente duas grandes classes: os flexíveis e os rígidos; um material com um elevado valor do módulo de elasticidade é um material rígido (HECK, 2014).

Como esperado, a adição do látex, como um aditivo de características flexíveis, influenciou negativamente o módulo de elasticidade. Já o aumento da massa específica é proporcional ao aumento módulo de elasticidade. No entanto, é possível observar que ainda que o Módulo de elasticidade tenha correlação direta com materiais flexíveis (como o Látex). A influência da Massa específica se sobressaiu a influência da quantidade de Látex, indicando que a perda de massa num mesmo volume de cimento é mais determinante.

O **Tempo de cura** também demonstrou significância estatística ao modelo. Observa-se um crescimento normal dos valores do módulo elástico das amostras ao longo das idades, pelo avanço da hidratação dos componentes do cimento.

Um fato importante a se destacar é a significância da relação entre a **Concentração do aditivo polimérico** e o **Tempo de cura**. Isto indica que há influência nesses dois fatores, ou seja, o aumento de um pode alterar o efeito do outro. Segundo OLIVEIRA, 2011, adição de látex também favorece a formação da fase C-S-H, na forma gel ou pouco cristalino, assim como a formação C-S-H devido ao decorrer da idade de maturação da pastas. A fase C-S-H que tem um papel vital na contribuição de resistência mecânica da pasta.

4.3.3 Equação do modelo quadrático

A equação do modelo quadrático é determinada extraindo os coeficientes de regressão dos fatores que apresentaram relevância estatística na Tabela dos Coeficientes de Regressão (Tabela 4.10) e também no Diagrama de Pareto (Figura 4.8). Entretanto, para o cálculo da

ANOVA (item 4.3.5), foram considerados todos os valores, assim esta equação deve ser utilizada com todos os valores dos efeitos.

Esta equação estima a superfície de resposta por um, modelo que retorna valores de Módulo de elasticidade a partir da entrada das variáveis.

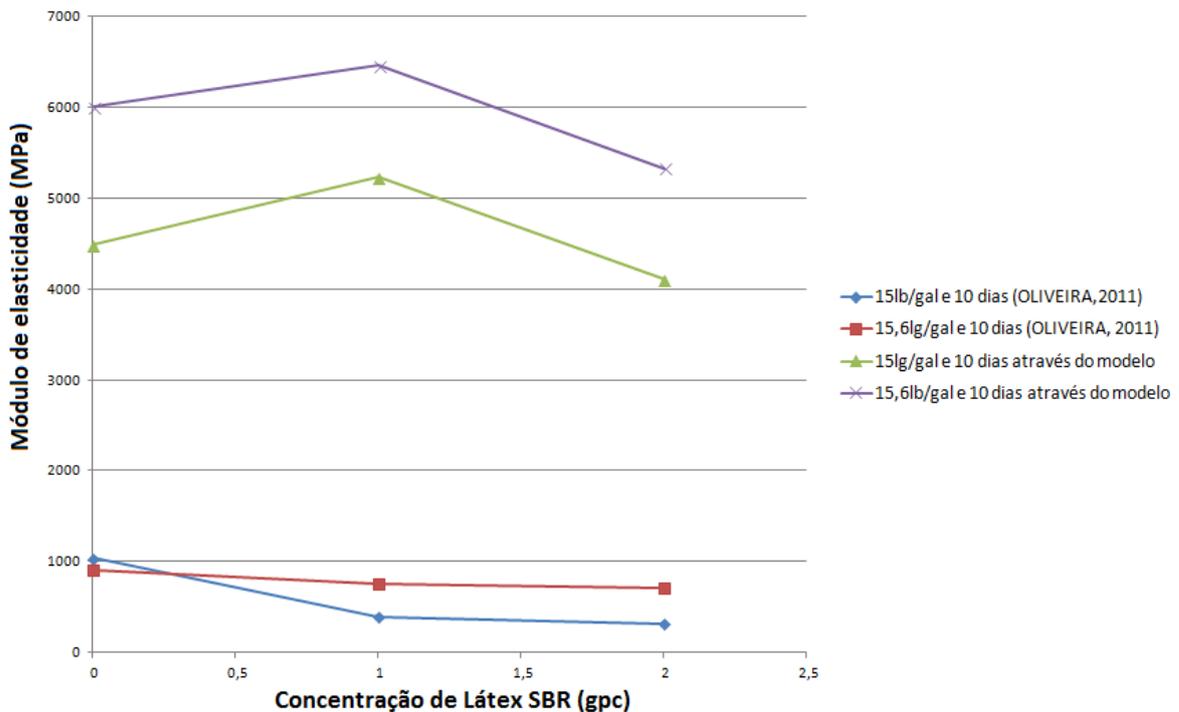
Desta forma, a equação do modelo quadrático é:

$$\begin{aligned} \text{Módulo de elasticidade} = & 4190,91 + 806,24 (\text{Massa específica}) + 202,81(\text{Massa} \\ & \text{específica})^2 - 738,76 (\text{Concentração de Látex}) + 218,85(\text{Concentração de Látex})^2 + 418,57 \\ & (\text{Tempo de cura}) - 184,48(\text{Tempo de cura})^2 - 107,79(\text{Massa específica} \times \text{Concentração de} \\ & \text{Látex}) - 6,55(\text{Massa específica} \times \text{Tempo de Cura}) - 467,52(\text{Concentração de Látex} \times \\ & \text{Tempo de Cura}) \end{aligned}$$

A Figura 4.11 apresenta resultados do módulo de elasticidade, em função do tempo de cura, nas diferentes concentrações de látex SBR para as pastas de 15,0 lb/Gal e 15,6 lb/gal, respectivamente. Observa-se um crescimento normal dos valores do módulo elástico das amostras ao longo das idades, pelo avanço da hidratação dos componentes do cimento.

Nesta figura são comparadas os resultados encontrados na literatura em OLIVEIRA,2011 e o resultados determinados a partir das equações dos modelos.

Figura 4.11 - Comparativo de Módulo de elasticidade entre OLIVEIRA, 2011 e as equações do modelo



Comparando os valores obtidos do módulo de elasticidade para pastas contendo látex obtidos em trabalhos da literatura (OLIVEIRA, 2011), verifica-se que as pastas formuladas neste trabalho apresentam valores de módulo de elasticidade ligeiramente superiores. É possível atribuir esse desempenho melhor devido a qualidade do cimento utilizado neste trabalho (Classe G da Holcim) e o Látex (Baker Hughes) quando comparado ao cimento utilizado no trabalho citado (cimento classe especial CIMESA) e o (ANCHORTEC Anchortec).

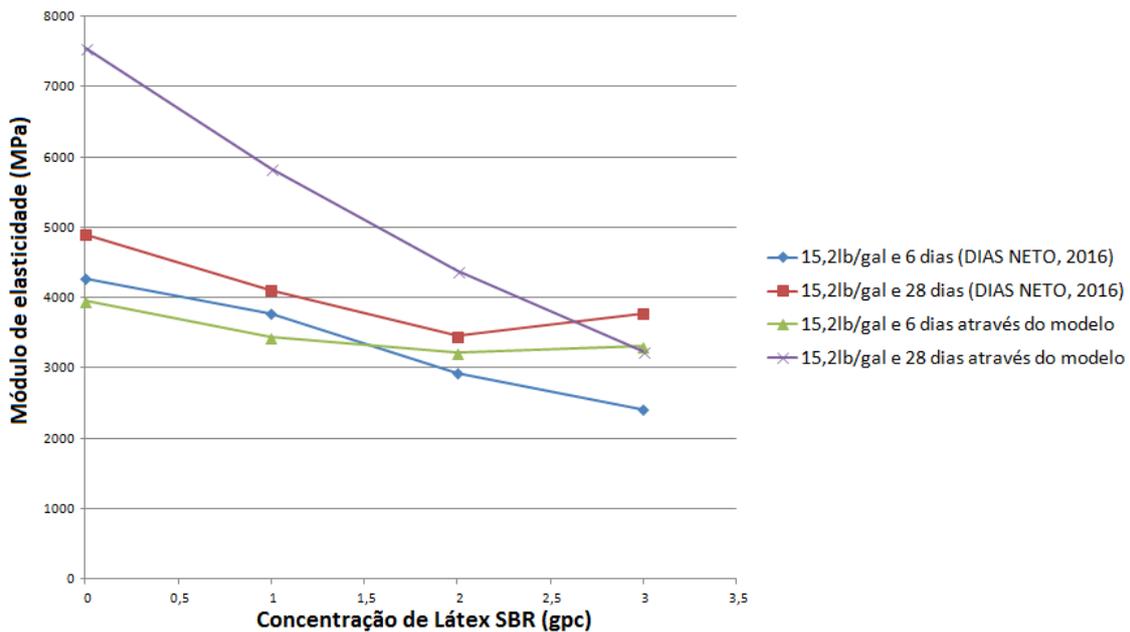
A formulação de pastas de cimento, de forma geral, busca atender características do poço no qual ela será aplicada, assim, pastas de características diferentes podem ser úteis quando aplicadas em situações diferentes.

A Figura 4.12 apresenta os resultados do módulo de elasticidade, em função do tempo de cura, nas diferentes concentrações de látex SBR para as pastas de 15,2 lb/gal. São observadas as variações das respostas decorrentes da variação do tempo de cura também.

Nesta figura são comparados os resultados encontrados na literatura em DIAS NETO, 2016 e os resultados determinados a partir da equação do modelo.

A Figura 4.12 mostra a proximidade na comparação para o tempo de cura em 6 dias, porém, ao comparar-se a tendência para o tempo de cura de 28 dias, há afastamento à menores valores da Concentração de Látex. Este comportamento indica uma incoerência entre os experimentos que pode ser atribuído à diversos fatores, como: erro procedimental, perda de material, inconsistência de equipamento etc.

Figura 4.12 - Comparativo de Módulo de elasticidade entre DIAS NETO, 2016 e as equações do modelo

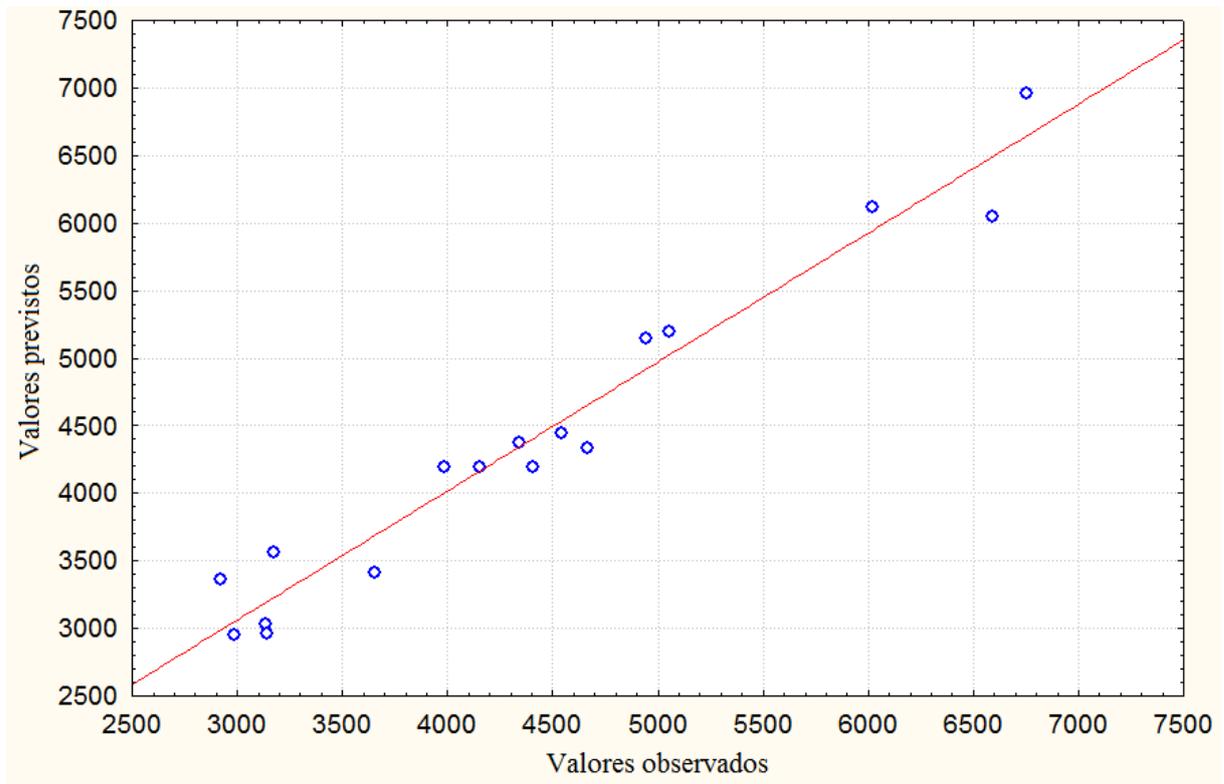


4.3.4 Respostas observadas x Respostas previstas

A comparação das respostas observadas e previstas permite analisar a qualidade do modelo proposto anteriormente. Para um bom modelo, estes valores devem estar próximos e os desvios entre eles devem estar distribuídos normalmente (comportamento não tendencioso).

De acordo com o gráfico da Figura 4.13, os valores experimentais (pontos azuis) apresentam proximidade com a reta da Equação do modelo quadrático (reta vermelha).

Figura 4.13 - Relação de Valores Previstos pelo modelo e Valores observados



Em média, houve uma variação de 8,82% comparando cada valor real ao previsto pelo modelo. Assim, é possível concluir que o modelo se comporta de forma estável e as variações apresentam comportamento normal.

4.3.5 Análise de Variância (ANOVA)

O método mais utilizado para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância apresentada na Tabela 4.10. A partir da ANOVA é possível verificar a validade da equação do modelo a partir dos coeficientes F de *Fisher-Snedecor* e o R^2 .

Tabela 4.10 - Análise de variância (ANOVA)

Fontes de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrados médios	F
Regressão	22366971	9	2485219	16,2
Resíduos	1073915	7	153416, 43	
Falta de ajuste	985288	5	197058	4,45

Erro Puro	88627	2	44313
Total	23440886	16	

O F da falta de ajuste é menor do que o F da Regressão, o que indica que não é necessário ajustar no modelo. Utilizando o gráfico de *Fisher-Snedecor* (Anexo II) é possível encontrar o valor do F tabelado, 3,68. Apesar da proximidade, o F tabelado ainda é menor 4,40 vezes do F calculado (16,2), indicando a qualidade do modelo.

No caso o F Tabelado da Faj – EP = F 5,2 = 19,30, sendo este maior do que o F calculado (4,88), F calculado/F tabelado deve ser menor do que 1. Pode-se usar a regressão para realizar as previsões já que há pouca evidência de falta de ajuste.

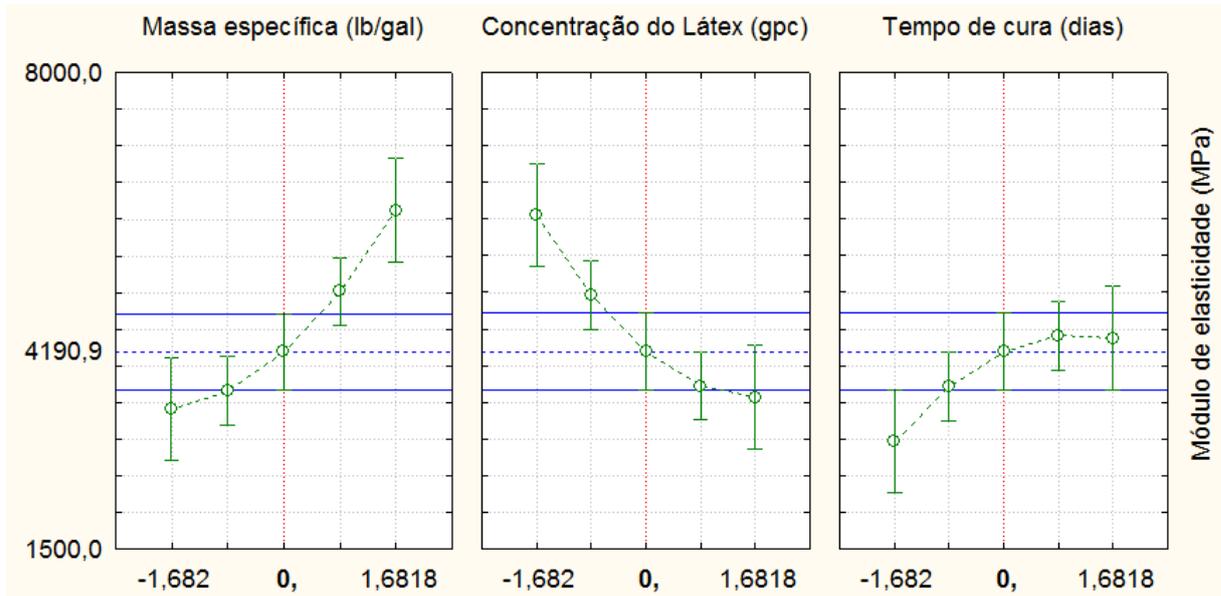
O valor do coeficiente de regressão (R^2) é determinado através do razão SQ_R/SQ_T . Desta forma, o resultado encontrado foi 0,9542. Quando mais perto de 1 for o R^2 , melhor é a aproximação do modelo. A falta de qualidade do modelo, ou seja, o distanciamento do valor 1 no R^2 , é devido aos valores dos resultados dos ensaios eventualmente não apresentarem constância. Entretanto, 0,9542 é um valor considerável para R^2 .

4.3.6 Superfícies de resposta para o modelo quadrático

O gráfico de Perfis para valores preditos exibe o comportamento de cada fator estudado decorrente a variação da resposta do Módulo de elasticidade.

A partir dos Perfis para valores preditos (Figura 4.14) é possível observar cada fator no aumento do Módulo de elasticidade. Esta análise permite concluir a cerca de proporcionalidade, tendência e interferência de cada na fator na resposta.

Figura 4.14 - Perfis para valores preditos



O fator **Massa específica** se comportou de forma proporcional ao aumento do Módulo de elasticidade, como esperado. Este comportamento ocorre devido ao aumento de massa por volume no sistema, incorporando materiais de caráter rígido em detrimento de água. A linha de tendência apresentou concavidade para cima em crescimento exponencial, o que sugere que, o modelo identificou melhores valores além do intervalo estudado.

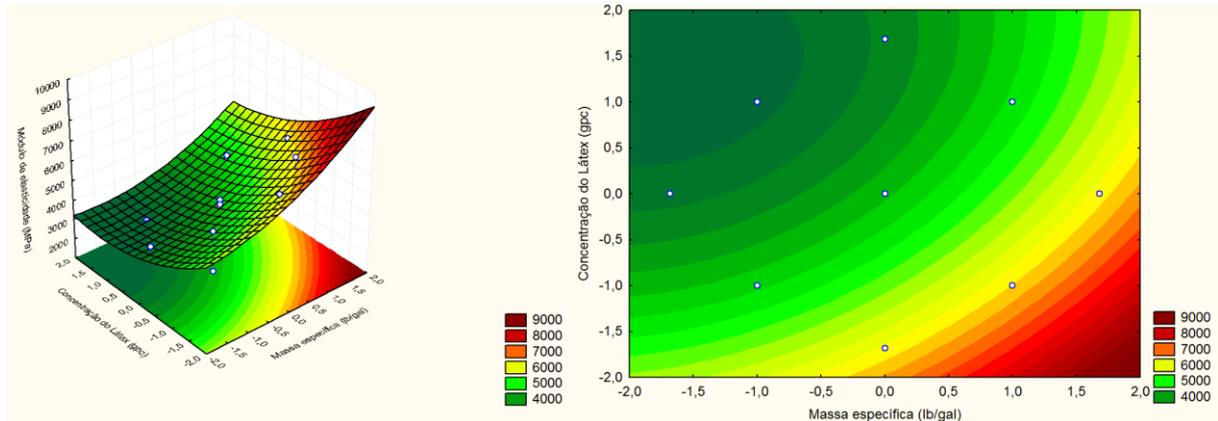
A **concentração de Látex** oferece influência inversamente proporcional. Baseado na regressão do espaçamento vertical é possível concluir que nos valores finais da linha de tendência o Látex deixe de oferecer forte influência.

No final da linha de tendência do fator **Tempo de cura** ocorre um comportamento de estabilização, o que sugere que a longos períodos de cura, além das fases iniciais de hidratação, este fator não influencia a Módulo de elasticidade da pasta.

Através das superfícies de resposta é possível analisar dois fatores de forma simultânea. Assim, é possível analisar suas interações e a relação com a variável de resposta.

◆ Massa específica x Concentração do Látex SBR

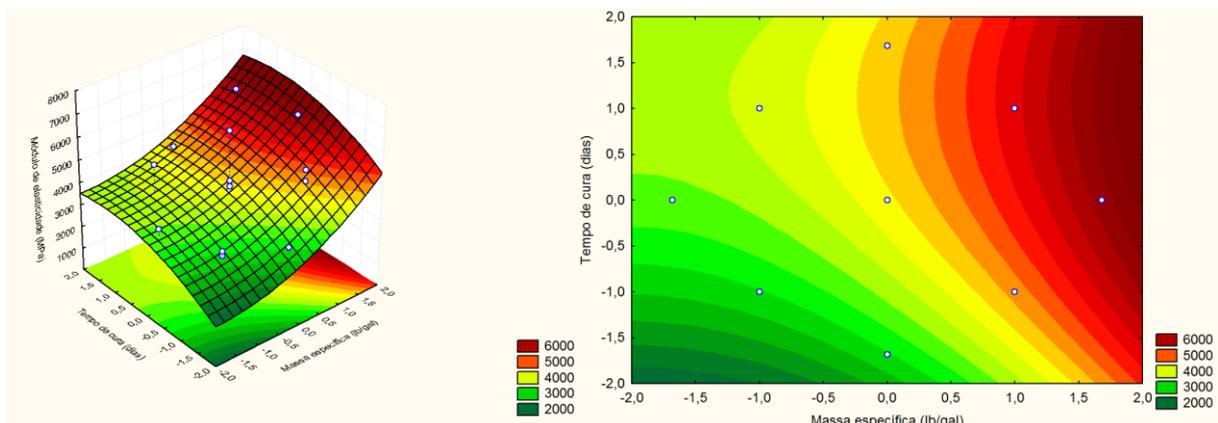
Figura 4.15 - Superfícies de resposta para Concentração de Látex x Massa específica



Como apontado pelo pelos perfis de valores preditos, os fatores Concentração de Látex e Massa específica apresentaram comportamento proporcional e inversamente proporcional ao Módulo de elasticidade de forma quase linear. Desta forma, a superfície de resposta apresentou os melhores resultados concentrados no canto inferior direito. Isto pode ser compreendido devido ao Látex apresentar forte comportamento elástico e que pastas de cimento com maiores densidades apresentam menores módulos de elasticidade.

💧 Massa específica x Tempo de Cura

Figura 4.16 – Superfícies de resposta para Massa específica x Tempo de Cura

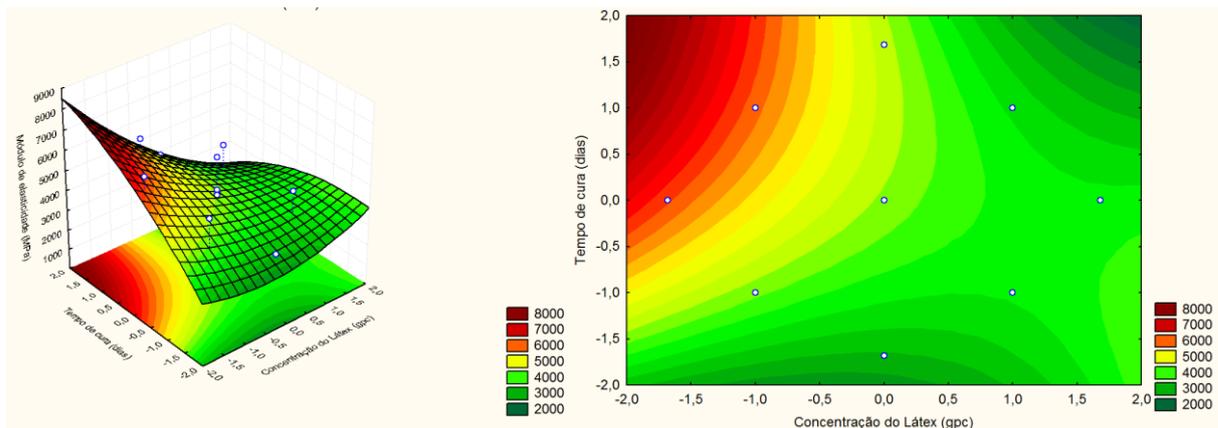


O fator tempo de cura mostrou pouca correspondência com os valores do Módulo de elasticidade. Observou-se que a partir de 16 dias de cura não há grande influência do aumento deste parâmetro. Devido a extensão vertical da área de cores vermelhas no gráfico a direita, é

possível concluir que Massa específica é capaz de influenciar o Módulo de elasticidade da pasta com pouca dependência ao tempo de cura, principalmente acima 9 dias de cura.

◆ Concentração do Látex SBR x Tempo de Cura

Figura 4.17 - Superfícies de resposta para Concentração de Látex SBR x Tempo de Cura



Na superfície de resposta para a Concentração de Látex e Tempo de cura, houve uma redução da zona de interesse (em cor vermelha) devido a forte influência dos maiores valores do Látex para se alcançar os menores valores do Módulo de elasticidade. O aumento da concentração de látex SBR nas pastas cimentantes, sugere uma maior deformação dos materiais e maior comportamento elástico.

A ocorrência de grandes zonas dispersas de cores frias sugere que os níveis dos dois fatores estudados necessitam estar em condições específicas para os maiores valores de Módulo de elasticidade.

4.3.7 Valores críticos

Os valores críticos da tabela exibem informações que identificam o ponto na superfície de resposta quadrática que é o mínimo, máximo ou ponto de sela. Os valores críticos para as variáveis previstas são as coordenadas (no eixo das variáveis preditas) de origem da superfície de resposta quadrática.

A tabela dos valores críticos (Tabela 4.11) utiliza informações das três variáveis e, a partir da equação do modelo, determina qual melhor ajuste dos fatores para se alcançar o melhor valor da resposta do Módulo de elasticidade.

Tabela 4.11 - Tabela dos valores críticos

Massa específica (lb/gal)	
Valor decodificado:	-1,70710
Valor real:	14,5172
Concentração de Látex (gpc)	
Valor decodificado:	1,06716
Valor real:	3,28059
Tempo de cura (dias)	
Valor decodificado:	0,18748
Valor real:	17,3124

4.4 COEFICIENTE DE POISSON

O coeficiente de Poisson é a razão calculada entre a deformação transversal e a deformação longitudinal de um material. Este coeficiente obedece a um valor constante para materiais conhecidos e pode ser calculado para qualquer tipo de material.

Foram medidos os coeficientes de Poisson para todos os ensaios realizados a fim de formular a equação do modelo quadrático para este coeficiente. Os valores estão descritos na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Coeficiente de Poisson para cada formulação

Ensaio	x1	x2	x3	Coeficiente de Poisson
1	14,80	0,80	9,00	0,2715
2	14,80	0,80	23,00	0,4504
3	14,80	3,20	9,00	0,4504
4	14,80	3,20	23,00	0,3427
5	15,60	0,80	9,00	0,3208

6	15,60	0,80	23,00	0,4860
7	15,60	3,20	9,00	0,3305
8	15,60	3,20	23,00	0,3503
9	14,60	2,00	16,00	0,4902
10	15,80	2,00	16,00	0,5393
11	15,20	0,00	16,00	0,3893
12	15,20	4,00	16,00	0,3974
13	15,20	2,00	4,00	0,4101
14	15,20	2,00	28,00	0,4054
15	15,20	2,00	16,00	0,4375
16	15,20	2,00	16,00	0,4440
17	15,20	2,00	16,00	0,3803

4.4.1 Tabela dos Coeficientes de Regressão

Para definir a equação do modelo quadrático, é necessário encontrar quais fatores são estatisticamente significativos, para isso, utiliza-se a Tabela dos Coeficientes de Regressão (Tabela 4.13).

Tabela 4.13 - Coeficientes de regressão para a resposta do Coeficiente de Poisson

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(2)	p	-95%	+95%
Média	0,4414	0,003949	111,7676	0,000080	0,424361	0,458342
Massa específica (L)	0,0041	0,001854	2,1787	0,161216	-0,003939	0,012019
Massa específica (Q)	0,0133	0,002041	6,5287	0,022667	0,004543	0,022107
Concentração de Látex (L)	-0,0030	0,001854	-1,6259	0,245475	-0,010994	0,004964
Concentração de Látex (Q)	-0,0296	0,002041	-14,5005	0,004722	-0,038378	-0,020814
Tempo de cura	0,0182	0,001854	9,8042	0,010244	0,010202	0,026160

(L)						
Tempo de cura	-0,0245	0,002041	-12,0061	0,006866	-0,033287	-0,015723
(Q)						
1 por 2	-0,0246	0,002423	-10,1738	0,009523	-0,035075	-0,014225
1 por 3	0,0142	0,002423	5,8711	0,027807	0,003800	0,024650
2 por 3	-0,0540	0,002423	-22,2874	0,002007	-0,064425	-0,043575

4.4.2 Equação do modelo quadrático

Para a equação do modelo quadrático do Coeficiente de Poisson, diversos fatores tiveram significância estatística devido a precisão de um número entre 0 e 0,5.

Dessa forma, a equação do modelo quadrático é:

$$\text{Coeficiente de Poisson} = 0,4414 + 0,0041(\text{Massa específica}) + 0,0133(\text{Massa específica}^2) - 0,0030(\text{Concentração de Látex}) - 0,0296(\text{Concentração de Látex}^2) + 0,0182(\text{Tempo de Cura}) - 0,0245(\text{Tempo de Cura}^2) - 0,0246(\text{Massa específica} \times \text{Concentração de Látex}) + 0,0142(\text{Massa específica} \times \text{Tempo de Cura}) - 0,0540(\text{Concentração de Látex} \times \text{Tempo de Cura})$$

Esta equação apresentou variação de 7,96% na precisão da determinação dos Coeficientes de Poisson de cada ensaio. Desta forma, é possível concluir que há boa precisão na equação.

4.5 RELAÇÕES DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E O MÓDULO DE ELASTICIDADE

No estudo de materiais cimentícios para aplicação em poços de petróleo, duas principais propriedades mecânicas são levadas em consideração: Resistência à compressão e Elasticidade. Estas propriedades devem ser ajustadas para que a bainha de cimento resista aos esforços atuantes no poço e não possibilite a comunicação indesejada entre zonas. Desta forma, é importante compreender e correlacionar estas duas propriedades frequentemente. Ao ajustar

a o valor de resistência à compressão de uma pasta de cimento, automaticamente alteram-se outras propriedades mecânicas, como a elasticidade.

A Resistência à compressão e o Módulo de elasticidade não são propriedades puramente proporcionais, apesar de seguirem tendências semelhantes, pois ambos otimizam valores de tenacidade.

É possível destacar que o mesmo aditivo pode influenciar de formas diferentes estas duas propriedades. A Tabela 4.14 compara os coeficientes de significância dos dois ensaios. Estes coeficientes destacam (em vermelho) quando o fator é estatisticamente significativo num intervalo de confiança de 95%.

Tabela 4.14 - Comparação da significância estatística no ensaio de Resistência à compressão e Módulo de elasticidade

Fatores	<i>p</i> para Resistência à compressão	<i>p</i> para o Módulo de elasticidade
Massa específica (L)	0,022318	0,004955
Massa específica (Q)	0,465757	0,083735
Concentração de Látex (L)	0,012547	0,005893
Concentração de Látex (Q)	0,055177	0,073174
Tempo de cura (L)	0,016928	0,018021
Tempo de cura (Q)	0,264282	0,098695
1 por 2	0,903916	0,284539
1 por 3	0,951415	0,937940
2 por 3	0,201762	0,024418

A **Concentração de Látex** foi o fator de ofereceu maior influência a Resistência à compressão e o segundo maior para o Módulo de elasticidade. Este comportamento é esperado, devido à adição do Látex não promover apenas a redução da resistência à compressão, promover também a redução da taxa de ganho de resistência, pois à medida que a concentração do polímero aumenta, uma maior quantidade de estrutura amorfa está presente na pasta de cimento (OLIVEIRA, 2011).

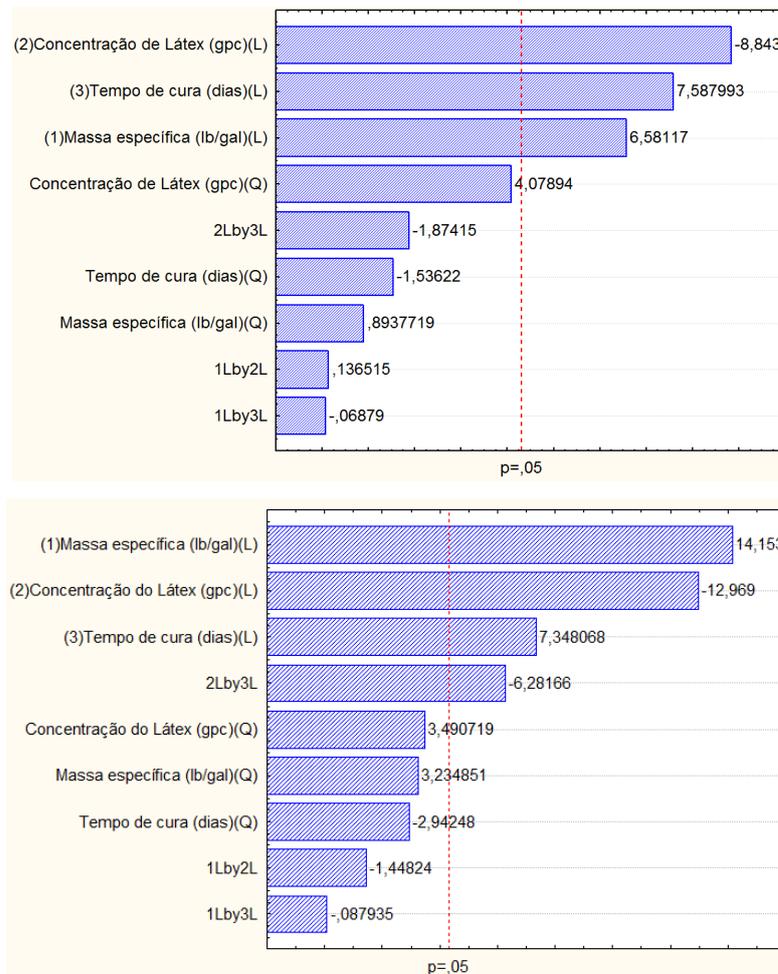
Outro fator relevante é que a medida que a concentração de Látex SBR aumenta, ocorre um aumento significativo no número de poros na superfície de fratura dos corpos, diminuindo, também, a sua resistência à compressão.

A **Massa específica** apresentou grande influência para os valores de Módulo de elasticidade e pequena influência para a Resistência à compressão. Este comportamento ocorreu devido à perda de massa por volume ter capacidade de fragilizar a estrutura e evoluir para um estágio de deformação inelástica mais rapidamente do que a ruptura.

O fator **Tempo de Cura** demonstrou influência semelhante para os dois casos. Isto ocorre, pois o tempo de cura tem influência direta no processo de formação de fases e cura do cimento.

Esta relevância de cada fator pode ser observada com maior facilidade através das barras do Diagrama de Pareto (Figura 4.18).

Figura 4.18 - Diagrama de Pareto para Resistência à compressão e Módulo de elasticidade, respectivamente



A partir das equações dos modelos quadráticos geradas, é possível as unir em uma ferramenta de cálculo com o intuito de de estimar os parâmetros Resistência à compressão, Módulo de elasticidade e Coeficiente de Poisson para formulações.

Por exemplo, utilizando os Valores críticos da Resistência à compressão e os Valores críticos do Módulo de elasticidade, podemos os demais parâmetros, como descrito na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Utilização dos modelos quadráticos para obtenção de valores

	Valores críticos da Resistência à compressão	Valores críticos do Módulo de Elasticidade
Massa Específica (lb/gal)	-3,41294	-1,70710
Concentração do Látex (gpc)	1,41078	1,06716
Tempo de cura (dias)	1,31302	0,18748
Resistência à compressão pelo modelo (MPa)	12,6155	14,3947
Módulo de elasticidade pelo modelo (MPa)	80,5987	2011,15
Coeficiente de Poisson pelo modelo	0,32472135	0,41394616

Os valores críticos de uma análise geram configurações levando em consideração os espaços estudados em cada análise. Desta forma, por exemplo, é possível ver a disparidade dos valores na linha do Módulo de elasticidade. Entretanto, através das equações do modelo, é possível gerar configurações fixando alguns parâmetros.

Levando em consideração que não é possível impor o tempo de cura de uma pasta de cimento em uma aplicação real, uma vez que a aplicação da pasta de cimento varia de acordo com as condições de um poço, usualmente são estudados tempos de cura variando de 4 dias até 28 dias considerando a simulação da injeção de vapor. Considerando, hipoteticamente, um poço que requer resistência à compressão aproximada de 20 MPa e módulo de elasticidade de 3500 MPa na bainha de cimento, é possível estimar uma configuração que atende estes requisitos utilizando as equações dos modelo quadráticos. A Tabela 4.16 mostra os valores do Coeficiente de Poisson, Massa específica e Concentração de Látex para esta configuração proposta.

Tabela 4.16 - Resolução de um sistema linear 3x3 para obtenção de valores do Coeficiente de Poisson, Massa específica e Concentração de Látex

Caso	Resistência à compressão	Módulo de elasticidade	Coefficiente de Poisson	Massa Específica	Concentração de Látex	Tempo de Cura
1	20 MPa	3500 MPa	0,1813	15,2517 lb/gal	0,5311 gpc	4 dias
2	20 MPa	3500 MPa	0,3645	14,3088 lb/gal	0,2044 gpc	16 dias
3	20 MPa	3500 MPa	0,4652	13,8867 lb/gal	1,0355 gpc	28 dias

Este procedimento foi possível, pois foram utilizados três equações em um sistema linear simples. Para a resolução desse tipo de sistema é preciso indicar três variáveis ou mais para obter as restantes.

Levando em consideração que a Massa específica é um parâmetro que requer estabilidade em operações de cimentação, a Tabela 4.17 considera-se uma hipótese de um valor fixo de 15 lb/gal para a Massa específica. Os demais valores foram os mesmos utilizados na tabela anterior.

Tabela 4.17 - Resolução de um sistema linear 3x3 para obtenção de valores do Coeficiente de Poisson, Massa específica e Concentração de Látex

Caso	Resistência à compressão	Módulo de elasticidade	Coefficiente de Poisson	Massa Específica	Concentração de Látex	Tempo de Cura
1	20 MPa	3500 MPa	0,285372	15 lb/gal	0,194 gpc	4 dias
2	20 MPa	3500 MPa	0,42475	15 lb/gal	1,814 gpc	16 dias
3	20 MPa	3500 MPa	0,4038611	15 lb/gal	2,99 gpc	28 dias

5. CONCLUSÕES

Este trabalho foi elaborado com o intuito de averiguar as mecânicas de Resistência à compressão, Módulo de elasticidade e Coeficiente de Poisson de pastas de cimento aditivadas com Látex SBR. Pastas de cimento aditivadas com componentes poliméricos são largamente utilizadas em campo com o intuito de prevenir a desgasta da tubulação com esforços mecânicos relativos às altas pressões e temperatura e esforços químicos. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir:

- ◆ O Látex apresentou forte influência nos valores de Resistência à compressão. Este comportamento ocorre devido à sua presença reduzir a interação entre os produtos de hidratação presentes na matriz;
- ◆ Para a resistência à compressão, o tempo de cura também apresentou forte influência, vez que os produtos da hidratação são determinantes para a tenacidade do material;
- ◆ Para o Módulo de elasticidade, a influência da Massa específica se sobressaiu à influência da quantidade de Látex, indicando que a perda de massa num mesmo volume de cimento é mais determinante;
- ◆ Há relação entre a Concentração de Látex e o Tempo de cura para o Módulo de elasticidade. Isto ocorreu, pois adição de látex também favorece a formação da fase C-S-H, na forma gel ou pouco cristalino, assim como a formação C-S-H devido ao decorrer da idade de maturação das pastas;
- ◆ Foi possível destacar e estimar a influência diversificada de um mesmo fator nas propriedades mecânicas estudadas;
- ◆ A partir das equações dos modelos quadráticos geradas foi possível as unir em uma ferramenta de cálculo com o intuito de de estimar os parâmetros Resistência à compressão, Módulo de elasticidade e Coeficiente de Poisson para formulações.

6. REFERÊNCIAS

ABNT. 7215, *Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão* - . 1ª ed. Rio de Janeiro: ABNT NBR, 1996.

ABNT. 9831, *Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio*. 2ª ed. Rio de Janeiro: ABNT NBR, 2006.

ADNAN ÇOLAK - *Properties of plain and latex modified Portland cement pastes and concretes with and without superplasticizer*. Cement and Concrete Research 35 (2005) 1510– 1521

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. *Portaria Nº 206*. DOU, 30 ago. 2000.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. *ACI 548.3R - State-of-the-art report on polymer-modified concrete*. Detroit, ACI, 1995.

API (American Petroleum Institute). *API Specification 10B: Specification for Cements and Materials for Well Cementing*, 23rd ed. Washinton, DC: 2002. 58 p.

API (American Petroleum Institute). *API Recommended Practice 10B-2: Recommended practice for testing well cements*. 2ª edição, 2013.

BARILLAS J. L. M. *Estudo do Processo de Drenagem Gravitacional de Óleo com Injeção Contínua de Vapor em Poços Horizontais*. 2005. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BAUER, L. A. Falcão. *Materiais de Construção*. Rio de Janeiro: LTC, 1994.

CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*, sétima edição, 2008.

CASSELMAN, Ben. *Facing Up to End of 'Easy Oil'*. The Wall Street Journal. New York, 24 maio 2011.

CELIA, M.A. AND S. BACHU. 2003. *Geological sequestration of CO₂: Is leakage unavoidable and acceptable?* In: Gale, J. and Y. Kaya (eds.): Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Pergamon, Amsterdam, Vol. 1: 477-482.

CHAVES, A. T. C. A. *Otimização do processo de Produção de Biodiesel Etílico do Óleo de girassol (Helianthus annuus) Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)*. 2008. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba – UFPB

COSTA, J.C.C., *Cimentação de poços de petróleo, Monografia em Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo*, Universidade Federal Fluminense (UFF), Macaé, RJ, 2004.

CRUZ, M. C. *Metodologia para avaliação de fissuras na interface revestimento – Cimento de poços petrolíferos submetidos à elevada temperatura*. 2013. Monografia apresentada ao curso de Química do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

DIAS NETO, J. M. *Utilização de látex do tipo SBR e microesferas expansíveis para o desenvolvimento de pastas de cimento flexíveis para poços de petróleo submetidos à injeção de vapor*. 2016. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química. Natal – RN, Brasil.

DOWELL SCHLUMBERGER, *Cementing Technology*, Ed. Nova Communications Ltd, London, England, 1984.

DRECQ, P., and PARCEVAUX, P.A.: *A Single Technique Solves Gas Migration Problems Across a Wide Range of Conditions*, International Meeting on Petroleum Engineering, 1988.

FREITAS, J. C. O. *Adição de poliuretana em pastas de cimento para poços de petróleo como agente de correção do filtrado*. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

FREITAS, J. J. *Efeito de adições poliméricas na aderência de pastas de cimento a tubos metálicos após ciclagem térmica*. 2011. 173f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

GALVÃO, E. R. P. – *Injeção de vapor e solvente como um método de recuperação avançada em reservatórios de óleos pesados*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2008

GARCÍA, M. I. *Adição de biopolímero em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo*. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Universidade Federal do Paraná, 2007.

GONÇALVES, C. S. *Aproveitamento de resíduo agroindustrial para formulação de pastas de cimento para poços de petróleo*. 2013. Monografia apresentada ao curso de Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

HAALAND, P.D. *Experimental Design in Biotechnology*. New York: Marcel Dekker, 1989.

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

HECK, Nestor Cezar. *4-3 Módulo de elasticidade ou de Young*. Porto Alegre, 2014.
Disponível em: <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06638/IEM-Texto-4.pdf>>.
Acesso em: 20 dez. 2015.

HIBBELER, R. C. *Resistência dos Materiais*. 7. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.

KUHLMANN, L.A., *Latex-Modified Concrete for the Repair and Rehabilitation of Bridges*,
Int. J. of Cement Composites and Lightweight Concrete, 1985

LIMA, F. M. *Avaliação do Comportamento Reológico de Pastas de Cimento Para Poços de Petróleo com Adição de Plastificantes*. Natal/RN: 2006. 142 p. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, PPGCEM, 2006.

MACHADO, J.C.V, *Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria do Petróleo*.
Editora Interciência, Petrobrás, Rio de Janeiro, 2002.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J. M, *Concreto: Estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Pini. p. 573, 1994.

MELO, A.L.D, *Análise do comportamento reológico de pastas de cimento contendo resíduos de pneu para poços de petróleo*. 2009. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

MIRANDA, C. R. – *Pastas de cimento de alta compactação para poços de petróleo – Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química* /
Cristiane Richard de Miranda – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2008.

NELSON, E. B. *Well Cementing*, Saint-Etienne: Schulumberger Education Services, 2006

NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. 2nd. ed. São Paulo: PINI, 1997.

OHAMA, Y. *Polymer-based Admixtures: cement and concret composites*. V.20, p.189-212, 1998.

OHAMA, Y. *Properties of Latex-Modified Systems*. Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars, 1995, Pages 45-156

OLIVEIRA, F. S. D., *Desenvolvimento de pastas de cimento flexíveis para poços de petróleo submetidos à injeção de vapor utilizando látex do tipo SBR*. 2011. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ONAN, D.D.; GOODWIN, K.J.; MCPHERSON, T.W. *Elastomeric composites for use in well cementing operations*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Production Operations and Engineering, PSAEE3, p. 593-608, 1993

PETROBRÁS. *Bacia Potiguar*. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-potiguar.htm>>. Acesso em: 14 jun. 2015.

V. S. RAMACHANDRAN, *Concrete admixtures handbook: properties, science, and technology*, 2nd ed., 1985

RODRIGUES, M. A. F., *Análise de viabilidade de injeção de fluidos alternativos ao vapor em reservatório de óleo pesado*. 2012. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. *Planejamento de experimentos*. 3ª ed. Campinas: 2014

ROSSIGNOLO, J. A., *Interfacial interactions in concretes with silica fume and SBR latex*, Construction and Building Materials 23 (2009) 817–821.

TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. 2nd. ed. London: Thomas Telford, 1997.

TEZUKA, Y.. *Concreto de cimento e polímeros*. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. São Paulo, 1988.

THOMAS, J. E. *Fundamentos da Engenharia do Petróleo*. 2nd. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

TRABELSI, A.M.S.; AL-SAMARRAIE, L.S. Oil and Gas Journal, v. 97, p.4, 1999.

VLACHOU, P. V., PIAU, J.M. *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*, v. 27, p.869, 1997.

WALTERS, G..*What are latexes?.* Concrete International, v.9, n.12, p.44-7, dec, 1987.

WANG, R., WANG, P.-M., *Formation of hydrates of calcium aluminates in cement pastes with different dosages of SBR powder, Construction and Building Materials* 25 (2011) 736–741.

7. ANEXOS

◆ Anexo I: Formulações utilizadas

FORMULAÇÃO 01	
Massa específica (lb/gal): 14,8 Concentração de Látex SBR (gpc): 0,8 Tempo de Cura (dias): 9	
Cimento	497,69
Sílica	199,08
Água	329,56
Antiespumante	1,30
Látex SBR	36,43

FORMULAÇÃO 02	
Massa específica (lb/gal): 14,8 Concentração de Látex SBR (gpc): 0,8 Tempo de Cura (dias): 23	
Cimento	497,69
Sílica	199,08
Água	329,56
Antiespumante	1,30
Látex SBR	36,43

FORMULAÇÃO 03	
Massa específica (lb/gal): 14,8 Concentração de Látex SBR (gpc): 3,2 Tempo de Cura (dias): 9	
Cimento	494,27
Sílica	197,71
Água	226,09
Antiespumante	1,29
Látex SBR	144,71

FORMULAÇÃO 04	
Massa específica (lb/gal): 14,8 Concentração de Látex SBR (gpc): 3,2 Tempo de Cura (dias): 23	
Cimento	494,27
Sílica	197,71
Água	226,09
Antiespumante	1,29
Látex SBR	144,71

FORMULAÇÃO 05	
Massa específica (lb/gal): 15,6 Concentração de Látex SBR (gpc): 0,8 Tempo de Cura (dias): 9	
Cimento	559,38
Sílica	223,75
Água	296,04
Antiespumante	1,46
Látex SBR	40,94

FORMULAÇÃO 06	
Massa específica (lb/gal): 15,6 Concentração de Látex SBR (gpc): 0,8 Tempo de Cura (dias): 23	
Cimento	559,38
Sílica	223,75
Água	296,04
Antiespumante	1,46
Látex SBR	40,94

FORMULAÇÃO 07	
Massa específica (lb/gal): 15,6 Concentração de Látex SBR (gpc): 3,2 Tempo de Cura (dias): 9	
Cimento	555,53
Sílica	222,21
Água	179,74
Antiespumante	1,45
Látex SBR	162,65

FORMULAÇÃO 08	
Massa específica (lb/gal): 15,6 Concentração de Látex SBR (gpc): 3,2 Tempo de Cura (dias): 23	
Cimento	555,53
Sílica	222,21
Água	179,74
Antiespumante	1,45
Látex SBR	162,65

FORMULAÇÃO 09	
Massa específica (lb/gal): 14,6 Concentração de Látex SBR (gpc): 2 Tempo de Cura (dias): 16	
Cimento	480,61
Sílica	192,24
Água	287,63
Antiespumante	1,25
Látex SBR	87,94

FORMULAÇÃO 10	
Massa específica (lb/gal): 15,8 Concentração de Látex SBR (gpc): 2 Tempo de Cura (dias): 16	
Cimento	572,81
Sílica	229,13
Água	227,70
Antiespumante	1,50
Látex SBR	104,82

FORMULAÇÃO 11	
Massa específica (lb/gal): 15,2 Concentração de Látex SBR (gpc): 0 Tempo de Cura (dias): 16	
Cimento	529,76
Sílica	211,90
Água	349,77
Antiespumante	1,38
Látex SBR	0

FORMULAÇÃO 12	
Massa específica (lb/gal): 15,2 Concentração de Látex SBR (gpc): 4 Tempo de Cura (dias): 16	
Cimento	523,70
Sílica	209,48
Água	166,62
Antiespumante	1,37
Látex SBR	191,66

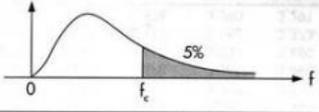
FORMULAÇÃO 13	
Massa específica (lb/gal): 15,2 Concentração de Látex SBR (gpc): 2 Tempo de Cura (dias): 4	
Cimento	526,71
Sílica	210,68
Água	257,67
Antiespumante	1,37
Látex SBR	96,38

FORMULAÇÃO 14	
Massa específica (lb/gal): 15,2 Concentração de Látex SBR (gpc): 2 Tempo de Cura (dias): 28	
Cimento	526,71
Sílica	210,68
Água	257,67
Antiespumante	1,37
Látex SBR	96,38

FORMULAÇÃO 15, 16 e 17	
Massa específica (lb/gal): 15,2 Concentração de Látex SBR (gpc): 2 Tempo de Cura (dias): 16	
Cimento	526,71
Sílica	210,68
Água	257,67
Antiespumante	1,37
Látex SBR	96,38

◆ Anexo II: Distribuição F para intervalo de confiança de 95%

Distribuição F
Corpo da tabela dá os valores f_c tais que $P(F > f_c) = 0,05$.



Graus de liberdade do denominador de F: v_2	Grau de liberdade do numerador de F: v_1																				Graus de liberdade do denominador de F: v_2		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	24	30	40	60		120	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,4	245,9	246,5	247,3	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3	1
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,43	19,44	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50	2
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,72	8,70	8,69	8,67	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53	3
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,86	5,84	5,82	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63	4
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,62	4,60	4,58	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36	5
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,94	3,92	3,90	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67	6
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,51	3,49	3,47	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23	7
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,22	3,20	3,17	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93	8
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	3,01	2,99	2,96	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71	9
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,87	2,85	2,83	2,80	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54	10
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74	2,72	2,70	2,67	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40	11
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,62	2,60	2,57	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30	12
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,53	2,52	2,48	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21	13
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,46	2,44	2,41	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13	14
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,40	2,39	2,35	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07	15
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,35	2,33	2,30	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01	16
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,34	2,31	2,29	2,26	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96	17
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,27	2,25	2,22	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92	18
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,23	2,22	2,18	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88	19
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,20	2,18	2,15	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84	20
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,18	2,16	2,12	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81	21
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,15	2,13	2,10	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78	22
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,13	2,11	2,08	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76	23
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,11	2,09	2,05	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73	24
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,09	2,07	2,04	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71	25
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,07	2,05	2,02	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69	26
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,06	2,04	2,00	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67	27
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,04	2,02	1,99	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65	28
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05	2,03	2,01	1,97	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64	29
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62	30
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,92	1,90	1,87	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51	40
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39	60
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,77	1,75	1,72	1,69	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25	120
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,69	1,67	1,63	1,60	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00	∞

Para a ANOVA, os graus de liberdade da regressão estão na linha horizontal e os graus de liberdade dos resíduos estão na linha vertical.