



INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MAGNETITA NANOESTRUTURADA NAS
PROPRIEDADES DE PASTAS PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO
SOB DIFERENTES CENÁRIOS DE AQUECIMENTO

Thiago Monteiro Mello e Alvim

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadores: Oscar Aurelio Mendoza Reales
Romildo Dias Toledo Filho

Rio de Janeiro

Julho de 2021

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MAGNETITA NANOESTRUTURADA NAS
PROPRIEDADES DE PASTAS PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO
SOB DIFERENTES CENÁRIOS DE AQUECIMENTO

Thiago Monteiro Mello e Alvim

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

Orientadores: Oscar Aurelio Mendoza Reales
Romildo Dias Toledo Filho

Aprovada por: Prof. Oscar Aurelio Mendoza Reales, D.Sc.
Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.
Prof. Fernando Gomes de Souza Junior, D.Sc.
Profa. Camila Aparecida Abelha Rocha, D.Sc.
Dra. Cintia Meiorin, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JULHO DE 2021

Alvim, Thiago Monteiro Mello e

Influência da Adição de Magnetita Nanoestruturada nas Propriedades de Pastas para Cimentação de Poços de Petróleo sob Diferentes Cenários de Aquecimento / Thiago Monteiro Mello e Alvim – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021

XIX, 132 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Oscar Aurelio Mendoza Reales

Romildo Dias Toledo Filho

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Civil, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 123-132

1. Indução Magnética de Calor. 2. Magnetita Nanoestruturada. 3. Revestimento Condutor. I. Aurelio Mendoza Reales, Oscar *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

Agradecimentos

A Deus, por ter me concedido a bênção de hoje estar aqui caminhando e concluindo mais uma etapa da minha vida.

Aos meus orientadores Oscar Aurelio Mendoza Reales e Romildo Dias Toledo Filho pela confiança depositada em mim para desenvolver um tema tão inovador, por todos os ensinamentos transmitidos, por acreditar que mesmo diante dos meus sumiços eu retornaria com resultados e novos dados para discutir. Sou muito grato por tudo que fizeram por mim neste período.

À Ana Carolina, por ter acreditado em mim e ter sido a pessoa que mais me incentivou a ingressar no mestrado. Sem o teu apoio eu não teria tido esta experiência.

Aos meus familiares, por serem compreensivos nos momentos em que passei horas e até dias trancado no quarto me dedicando à essa jornada.

Aos meus amigos, por me apoiarem incondicionalmente e me darem forças nos momentos de tensão e nervosismo.

À Manoa, por recarregar as minhas energias depois de um dia exaustivo fazendo festa sempre quando retorno para casa. Também agradeço pelos passeios noturnos inspiradores que me geraram ideias passíveis de aplicar nesta pesquisa.

A todos os professores e monitores que compartilharam o conhecimento e engrandeceram esta pesquisa e a minha formação acadêmica, em especial aos prodeessoeres: Franciane Peters, Renato Silveira, Paulo Couto, Eduardo Fairbairn e Lucas Teotônio.

Ao corpo técnico e social do NUMATS, em especial Bruna, Kleber, Adailton, Elder, Yasmim, Nina, Márcio, Flavio, Marcelo, Luzi, Ioná, Claudinha por me darem todo o suporte nos laboratórios, escritórios e com serviços gerais. Vocês são mil!

Aos meus amigos da indústria e pesquisadores: Júlio Lopes, Aline Vargas, Carlos Pessanha, Robert Lucian, Felipe Machado, Ronaldo Pereira, Nathália Dias, Claudia Cristina, Monica Sant'Anna, Lais Aguiar, Cristina Simão, José Marcelo, João Guandalini, Lincon e Geraldo Filho, que me ajudaram em discussões técnicas e ajudaram a esclarecer muitas das minhas dúvidas.

Aos laboratórios externos e seus afiliados: Dra. Cintia Meiorin, Laboratório de Biopolímeros e Sensores do Instituto de Macromoléculas e Laboratório de Instrumentação e Fotônica da Escola Politécnica, em especial aos professores Fernando Gomes e Marcelo Werneck e pesquisadores Fabíola Silveira e Juan Vargas por todo o suporte e conhecimento de técnicas e instalações que eu não dispunha para a realização desta pesquisa.

Ao CNPq, pelo financiamento.

“There’s Plenty of Room at the Bottom”

Richard Feynman

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

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MAGNETITA NANOESTRUTURADA NAS
PROPRIEDADES DE PASTAS PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO
SOB DIFERENTES CENÁRIOS DE AQUECIMENTO

Thiago Monteiro Mello e Alvim

Julho/2021

Orientador: Oscar Aurelio Mendoza Reales.

Romildo Dias Toledo Filho.

Programa: Engenharia Civil

A cimentação de revestimento condutor de poços *offshore* do pré-sal, exige que a pasta seja submetida a uma temperatura que pode chegar a 4 °C, devido a temperatura crítica da água no fundo do mar, levando a um lento processo de hidratação e desenvolvimento de resistência, aumentando o tempo não produtivo da operação. Este trabalho apresenta como solução a indução magnética de calor em pastas com a adição de magnetita nanoestruturada. Para tal, o presente trabalho visa estudar os efeitos causados pela adição de magnetita nanoestruturada em uma pasta de cimento para poço de petróleo simulando gradientes de temperatura compatíveis com o de um processo de aquecimento magneticamente induzido, avaliando o comportamento físico-químico, mecânico e morfológico. Para isso, magnetita nanoestruturada foi sintetizada e caracterizada. Foram produzidas pastas com relação água:cimento de 0,44 e teores de adição de magnetita nanoestruturada de 0,25 e 0,50 % por massa de cimento. As pastas foram ensaiadas quanto a indução magnética de calor, análise termogravimétrica, difração de raios X, microscopia eletrônica, calorimetria isotérmica, fluido livre, comportamento reológico, tempo de espessamento, sedimentação estática, resistência à compressão uniaxial e avaliação de cinética de hidratação. A análise dos resultados indicou que a magnetita nanoestruturada comprovou capacidade de aquecimento por indução magnética, boa compatibilidade com o cimento, impactando na melhora de propriedades reológicas, físicas e mecânicas, uma vez que os cenários com incremento de temperatura não seriam viáveis sem a aplicação da indução magnética de calor nas pastas com adição de magnetita nanoestruturada.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INFLUENCE OF NANOSTRUCTURED MAGNETITE ADDITION ON THE
PROPERTIES OF A CEMENT SLURRY FOR OILWELLS UNDER DIFFERENT
HEATING SCENARIOS

Thiago Monteiro Mello e Alvim

July/2021

Cementing of conductor pipe in pre-salt offshore wells requires the slurry to be subjected to a temperature that can reach 4 °C, due to the critical temperature of the water at the bottom of the sea, leading to a slow process of hydration and development of resistance, increasing the non-productive time of the operation. This work presents as a solution the magnetic induction of heat in pastes with the addition of nanostructured magnetite. Thereunto, the present work aims to study the effects caused by the addition of nanostructured magnetite in a cement slurry for oilwell simulating temperature gradients compatible with a magnetically induced heating process, evaluating the physical-chemical, mechanical and morphological behavior. Therefore, the nanostructured magnetite was synthesized and characterized. Slurries with a water:cement ratio of 0,44 and nanostructured magnetite content of 0,25 and 0,50% by weight of cement were produced. Slurries were tested for magnetic heat induction, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, isothermal calorimetry, free fluid, rheological behavior, thickening time, static sedimentation, resistance to uniaxial compression and hydration kinetics evaluation. The analysis results denoted that the nanostructured magnetite had proven heating capacity by magnetic induction, good compatibility with cement, impacting in improving rheological, physical and mechanical properties, since scenarios with temperature increase would not be viable without the application of magnetic heat induction in slurries with the addition of nanostructured magnetite.

Sumário

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xviii
1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Nanotecnologia e nanomateriais.....	5
2.2 Óxido de Ferro.....	7
2.2.1 Hematita (α -Fe ₂ O ₃).....	9
2.2.2 Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃).....	10
2.2.3 Magnetita (Fe ₃ O ₄).....	10
2.3 Métodos de síntese de nanopartículas de óxido de ferro	14
2.3.1 Síntese hidrotérmica	15
2.3.2 Decomposição térmica	16
2.3.3 Sol-gel.....	17
2.3.4 Microemulsão	17
2.3.5 Coprecipitação	18
2.4 Aplicações de micro e nanopartículas de óxido de ferro em cimentação de poços de petróleo	19
2.5 Cimentação de poços de petróleo	21
2.5.1 Cimentação primária.....	21
2.5.2 Operação de cimentação e avaliação	25
2.5.2.1 Equipamentos de cimentação e avaliação	26
2.5.3 Pasta de cimento	27

2.5.4	Aditivos de cimentação	28
2.5.5	Cimento Portland destinado à cimentação de poços	28
2.5.6	Hidratação do cimento	30
2.5.6.1	Mecanismo de hidratação	32
2.5.6.2	Efeito da temperatura	35
2.6	Efeitos da interação entre as micropartículas e nanopartículas de óxido de ferro com a matriz do cimento	38
2.6.1	Interação nanopartículas – matriz do cimento	38
2.6.2	Efeito nas propriedades da matriz de cimento no estado fresco e endurecido	41
2.7	Conclusões da revisão da literatura	49
3	Definição do problema e objetivos	50
3.1	Problema de pesquisa	50
3.2	Objetivos	51
3.2.1	Objetivo Geral	51
3.2.2	Objetivos Específicos	51
3.3	Alcance do trabalho	51
4	Metodologia	52
4.1	Materiais	55
4.2	Síntese de MNE	56
4.3	Formulação de pastas de cimento	58
4.4	Mistura e homogeneização das pastas de cimento	59
4.5	Caracterização dos materiais	60
4.5.1	Granulometria	60

4.5.2	Massa específica	61
4.5.3	Difração de raios X.....	61
4.5.4	Perda ao fogo	62
4.5.5	Fluorescência de raios X.....	62
4.5.6	Análise termogravimétrica	62
4.5.7	Microscopia eletrônica de varredura	62
4.6	Indução magnética de calor em pastas de cimento.....	63
4.7	Estudo de propriedades químicas e morfológicas em pasta de cimento	64
4.7.1	Microscopia eletrônica de varredura	64
4.7.2	Calorimetria isotérmica	65
4.7.3	Análise termogravimétrica	65
4.7.4	Difração de raios X.....	66
4.8	Simulação de IMC – Ensaio de pasta no estado fresco e endurecido	67
4.8.1	Fluido livre	67
4.8.2	Reologia.....	68
4.8.3	Tempo de espessamento	70
4.8.4	Sedimentação.....	71
4.8.5	Resistência compressiva	73
4.8.6	Análise ultrassônica de cimento	74
5	Resultados e discussões	75
5.1	Prova de conceito.....	75
5.1.1	Caracterização dos materiais	75
5.1.2	Estudo da indução magnética de calor	79

5.1.3	Estudo de propriedades químicas e morfológicas	80
5.2	Estudo de cenários de aplicação	85
5.2.1	Caracterização dos materiais	86
5.2.2	Estudo da indução magnética de calor	92
5.2.3	Simulação de IMC - Estudo de propriedades químicas e morfológicas...	93
5.2.4	Simulação de IMC - Ensaios de pasta em estado fresco e endurecido...	105
6	Discussão geral	117
7	Conclusões.....	121
8	Recomendações para trabalhos futuros	122
	Referências Bibliográficas.....	123

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema das camadas até o pré-sal	2
Figura 2: Campos de estudo e aplicações dos óxidos de ferro	8
Figura 3: Estrutura cristalina da hematita.....	9
Figura 4: Estrutura cristalina da maghemita.....	10
Figura 5: Estrutura cristalina da magnetita.....	11
Figura 6: Microscopia das magnetitas nanoestruturadas sintetizadas por a) REHMAN <i>et al.</i> (2020) e b) WANG <i>et al.</i> (2021)	11
Figura 7: Micrografia de nanomagnetita em diferentes morfologias a,b) nanocubos ; c,d) nanoesfera; e,f) nanobastões.....	12
Figura 8: Relação entre tamanho de partícula e tamanho de cristalito.....	13
Figura 9: Esquema do mecanismo de relaxação de Néel e Brown.....	14
Figura 10: Distribuição das diferentes nanopartículas usadas na indústria de óleo e gás	20
Figura 11: Porcentagem dos estudos de nanopartículas na indústria de óleo e gás.....	20
Figura 12: Propriedades estudadas com objetivo de melhora através da adição de nanopartículas.....	20
Figura 13: Trabalho de cimentação primária típica.....	22
Figura 14: Esquema dos diferentes <i>casings</i> de um poço de petróleo	25
Figura 15: Micrografia da portlandita em forma hexagonal.....	30
Figura 16: Micrografia dos cristais de etringita por microscopia eletrônica.....	31
Figura 17: Taxa de evolução de calor e concentração de íons cálcio durante a hidratação do cimento Portland.....	32

Figura 18: Curva de fluxo de calor e calor acumulado para pastas de cimento Portland misturadas com sementes de C-S-H e curadas nas temperaturas a,b) 25 °C, c,d) 40 °C, e,f) 60 °C	37
Figura 19: Modelo de hidratação sob efeito das nanopartículas no crescimento dos produtos de hidratação.....	39
Figura 20: Difratoograma das pastas A0, A1 e A3 em a) 1 dia, b) 7 dias e c) 28 dias de hidratação.....	41
Figura 21: Resultado de medição de trabalhabilidade de pasta de cimento com adições de nanopartículas pelo método do <i>slump test</i>	43
Figura 22: Resultado de consistência de pasta de cimento com adições de nanopartículas pelo método do fluxo em mesa.....	43
Figura 23: Micrografia de pasta de cimento contendo pirita e 0,5 % nanomagnetita após 90 dias de cura	44
Figura 24: Microestrutura da matriz de C-S-H do cimento: a) Referência; b) 1 %; c) 3 % e d) 5 % de adição de nanopartículas	45
Figura 25: Resistência à tração média de pastas de cimento curadas a 7, 28 e 90 dias, a) referência, b) 0,5 % e c) 1,0 % de nanomagnetita	47
Figura 26: Resistência compressiva de pastas de cimento contendo 0,20 % BWOC de magnetita em diferentes tamanhos e curadas em 7, 14 e 28 dias	48
Figura 27: Esquema dos cenários de aplicação: a) cenário de temperatura constante, b) cenário de IMC durante o bombeio, c) cenário de IMC durante o <i>logging</i>	54
Figura 28: Fluxograma da pesquisa.....	55
Figura 29: Etapas do processo de síntese: a) pesagem dos reagentes, b) dissolução dos reagentes, c) solução final e d) nanopartículas magnéticas separadas com auxílio de ímã	57
Figura 30: MNE em solução a) adição de MNE sem homogeneização, b) após 5 minutos de homogeneização, c) após 4 horas de repouso pós homogeneização e d) após 24 horas de repouso pós homogeneização	58

Figura 31: Indutor de calor EASYHEAT LI	63
Figura 32: Ensaio de fluido livre	68
Figura 33: Viscosímetro rotacional fann 35A/SR-12	68
Figura 34: Consistômetro pressurizado modelo 8340	70
Figura 35: Sedimentação estática a) molde de latão bipartido e b) rebaixamento de pasta após a cura por 24 h.....	72
Figura 36: Moldes de latão para corpos de prova para ensaio de resistência compressiva	73
Figura 37: Corpos de prova faceados para ensaio de resistência compressiva	74
Figura 38: Curva típica da velocidade do pulso ultrassônico <i>versus</i> tempo.....	74
Figura 39: Resultado de ensaio de granulometria a) curva de distribuição granulométrica e b) curva de distribuição acumulada	75
Figura 40: Difratoograma das MNE de óxido de ferro sintetizadas para a prova de conceito.....	77
Figura 41: Curvas de análise termogravimétrica e derivada do cimento Portland classe G	79
Figura 42: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta REF curada por 7 dias em 21°C.....	80
Figura 43: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta 0,25 % MNE curada por a) 1 dia, b) 3 dias e c) 7 dias em 21°C	81
Figura 44: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta 0,50 % MNE curada por a) 1 dia, b) 3 dias e c) 7 dias em 21°C	82
Figura 45: Resultado de ensaio de calorimetria isotérmica a 25 °C para as pastas REF, 0,25 % MNE e 0,50 % MNE a) curvas de fluxo de calor e b) curva de calor acumulado	83

Figura 46: Resultado de ensaio de calorimetria isotérmica a 25 °C para as pastas REF, 0,25 % MNE e 0,50 % MNE em escala logarítmica a) curvas de fluxo de calor e b) curva de calor acumulado	84
Figura 47: Resultado de ensaio de granulometria a) curva de distribuição granulométrica e b) curva de distribuição acumulada	86
Figura 48: Difratoograma das MNE sintetizadas para o estudo de cenários de aplicação	87
Figura 49: Curvas de análise termogravimétrica e derivada do segundo saco de cimento Portland classe G	89
Figura 50: Micrografia por elétrons retroespalhados de MNE após a secagem em a) 1.500x e b) 3.000x e MNE após redispersão em c) 1.500x e d) 3.000x.....	90
Figura 51: Micrografias a,d) por elétrons retroespalhados e mapeamentos por energia dispersiva de raios X de b,e) ferro e c,f) cloro	91
Figura 52: Micrografia por elétrons retroespalhados e análise pontual por energia dispersiva de raios X	92
Figura 53: Curvas de TG e DTG das pastas curadas em 8 °C nas idades de a) 1 dia, b) 3 dias, c) 7 dias, e curadas em 24 ° C nas idades d) 1 dia, e) 3 dias e f) 7 dias.....	94
Figura 54: Difratoograma das pastas curadas nas idades de 1, 3 e 7 dias em 8 °C.....	97
Figura 55: Difratoograma das pastas curadas nas idades de 1, 3 e 7 dias em 24 °C.....	98
Figura 56: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta REF curada a 8 °C em a) 1 dia, b) 3 dias e c) 7 dias	99
Figura 57: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta 0,25 % MNE curada a 8 °C em a) 1 dia, b) 3 dias, c) 7 dias e d) aglomerado de MNE visualizado na pasta de 7 dias	100
Figura 58: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta REF curada a 24 °C em a) 1 dia, b) 3 dias e c) 7 dias	101

Figura 59: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta 0,25 % MNE curada a 24 °C em a) 1 dia, c) 3 dias e e) 7 dias, e visualização de aglomerados de MNE nas pastas em b) 1 dia, d) 3 dias e f) 7 dias	102
Figura 60: Visualização dos produtos de hidratação formados ao redor de um aglomerado de MNE através de micrografia por elétrons retroespalhados.....	103
Figura 61: Resultado de ensaio de calorimetria isotérmica a 24 °C para as pastas REF e 0,25 % MNE a) curvas de fluxo de calor e b) curva de calor acumulado	104
Figura 62: Resultado de ensaio de calorimetria isotérmica a 24 °C para as pastas REF e 0,25 % MNE em escala logarítmica a) curvas de fluxo de calor e b) curva de calor acumulado.....	105
Figura 63: Curvas reológicas em viscosímetro de cilindros coaxiais para a) cenário de temperatura constante e b) cenários de IMC	107
Figura 64: Curvas de tempo de espessamento comparativas entre REF e 0,25 % MNE em cenário de temperatura constante.....	109
Figura 65: Curvas de tempo de espessamento comparativas entre REF e 0,25 % MNE em cenário de IMC durante o bombeio	110
Figura 66: Curvas de tempo de espessamento comparativas entre REF e 0,25 % MNE em cenário de IMC durante o <i>logging</i>	111
Figura 67: Comparativo de tempo de espessamento das pastas REF e 0,25 % MNE nos três cenários propostos	112
Figura 68: Resistência compressiva sob compressão uniaxial para pastas curadas em 8 °C nas diferentes idades.....	114
Figura 69: Resistência compressiva sob compressão uniaxial para pastas curadas em 24 °C nas diferentes idades.....	115
Figura 70: Curvas de velocidade de pulso ultrassônico para as pastas curadas nos cenários a) temperatura constante, b) IMC durante o bombeio e c) IMC durante o <i>logging</i>	116

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades dos óxidos de ferro.....	9
Tabela 2: Comparativo dos métodos de síntese.....	15
Tabela 3: Principais componentes do clínquer	29
Tabela 4: Tensão de escoamento de pastas de cimento por temperatura e adição de nanopartículas.....	42
Tabela 5: Resistência compressiva e à tração de pasta de referência e com adições de 1, 3 e 5 % de nanopartículas de óxido de ferro.....	45
Tabela 6: Resultados de porosimetria ao mercúrio de pastas curadas de referência e com adições de 1, 3 e 5 % de nanopartículas de óxido de ferro.....	46
Tabela 7: Média dos resultados dos ensaios de resistência de adesão à tração e cisalhamento de pastas com adição de nanopartículas de magnetita.....	46
Tabela 8: Materiais utilizados na pesquisa	55
Tabela 9: Formulações de pastas de cimento	59
Tabela 10: Programação do tempo de espessamento para o cenário de temperatura constante.....	71
Tabela 11: Programação do tempo de espessamento considerando variação de temperatura pelo ensaio de IMC para o cenário de IMC durante o bombeio.....	71
Tabela 12: Programação do tempo de espessamento considerando variação de temperatura pelo ensaio de IMC para o cenário de IMC durante o <i>logging</i>	71
Tabela 13: Análise de distribuição granulométrica	76
Tabela 14: Análise de fluorescência do cimento Portland anidro e de MNE.....	78
Tabela 15: Resultado do ensaio de indução magnética de calor	79
Tabela 16: Dados dos períodos de hidratação e do calor acumulado das pastas curadas na temperatura de 25 °C	84

Tabela 17: Análise de distribuição granulométrica	87
Tabela 18: Análise de fluorescência de raios X do segundo saco de cimento Portland. 88	
Tabela 19: Resultado do ensaio de indução magnética de calor para o estudo de cenários de aplicação	92
Tabela 20: Teores dos produtos de hidratação das pastas curadas em 8 °C nas diversas idades.....	95
Tabela 21: Teores dos produtos de hidratação das pastas curadas em 24 °C nas diversas idades.....	96
Tabela 22: Dados dos períodos de hidratação e do calor acumulado das pastas curadas na temperatura de 24 °C	105
Tabela 23: Coeficientes do modelo de Bingham calculados pela regressão linear e valores de géis para o cenário de temperatura constante.....	107
Tabela 24: Coeficientes do modelo de Bingham calculados pela regressão linear e valores de géis para os cenários de IMC	107
Tabela 25: Resultados de POD e tempo de espessamento para as pastas no cenário de temperatura constante	109
Tabela 26: Resultados de POD e tempo de espessamento para as pastas no cenário de IMC durante o bombeio.....	110
Tabela 27: Resultados de POD e tempo de espessamento para as pastas no cenário de IMC durante o <i>logging</i>	111
Tabela 28: Resultados das massas específicas e rebaixamento das pastas REF e 0,25 % MNE curadas no cenário de temperatura constante	113
Tabela 29: Resultados das massas específicas e rebaixamento das pastas REF e 0,25 % MNE curadas nos cenários de IMC.....	113

1 Introdução

A cimentação de poços de petróleo é considerada a operação mais crítica de toda a vida do poço, pois é ela que cria um selo hidráulico isolando áreas distintas e dando suporte aos diferentes revestimentos e formações, garantindo integridade estrutural ao poço (NELSON & GUILLOT, 2006). Cimentações no mar são consideradas ainda mais críticas. Cimentar em grandes profundidades de lâmina d'água se torna um desafio para a correta formulação de pastas de cimento pelos engenheiros de cimentação, visando otimização do tempo e redução de custos com a operação.

Neste cenário, a temperatura da seção superficial do poço pode chegar a 4 °C, devido a temperatura crítica da água no fundo do mar, o que altera significativamente o processo de hidratação da pasta de cimento. Por ser um processo termo-ativado, a temperatura na qual a pasta de cimento estará exposta é um dos fatores primordiais para o seu desenvolvimento. A baixas temperaturas, o processo de hidratação da pasta de cimento ocorre de forma mais lenta, resultando numa gradual formação dos produtos de hidratação e conseqüentemente, num desenvolvimento tardio de resistência.

Pastas de cimento comumente usadas na indústria de óleo e gás para poços em terra possuem tempo de espessamento, que é o tempo de bombeabilidade de uma pasta de cimento em condições de poço, variando de 8 a 12 horas. Esta bombeabilidade é medida em uma escala de 0 a 100 unidades de consistência Bc (2.080 g.cm de torque equivalente), medida por um potenciômetro em um equipamento denominado consistômetro pressurizado. Deste tempo, mais da metade é o período de espera do cimento (WOC – do inglês, *wait on cement*), que é o tempo total a partir do momento em que a pasta de cimento foi completamente bombeada até a sua pega com o desenvolvimento mínimo de resistência compressiva. Para poços no mar este tempo pode ultrapassar 24 horas. Um dos fatores que aumentam o custo total de um poço é o tempo não produtivo (NPT – do inglês, *non productive time*). Na cimentação, uns dos NPT mais comuns é o tempo de espera do cimento.

Com o objetivo de minimizar o NPT, as pastas de cimento são formuladas com aditivos químicos como aceleradores de pega, entretanto esta prática não é eficiente em cimentações de lâmina d'água ultra-profunda, no qual a pasta de cimento necessita ser

bombeada por mais de 2.000 metros de profundidade antes de chegar na superfície do poço. Aditivos químicos incorporados na água de mistura iniciam suas atividades imediatamente após o contato com o cimento, não permitindo o controle de sua ativação no tempo desejado. Além disto, águas de mistura envelhecidas (águas de mistura que foram preparadas no tanque de mistura, mas que por algum problema, normalmente operacional, não foram imediatamente misturadas ao cimento, levando ao seu envelhecimento com o tempo) comprometem a eficiência dos aditivos, podendo levar a problemas como pega prematura e aprisionamento de coluna.

Em campos do pré-sal, como o ilustrado na Figura 1, a pasta ainda precisa percorrer a camada pós-sal, mais de 2.000 metros de camada de sal e a camada pré-sal, sob condições completamente diferentes das observadas na camada de lâmina d'água. Enquanto na camada de lâmina d'água acontece um processo de resfriamento, nas demais camadas, devido ao gradiente geotérmico, ocorre um processo de aquecimento da pasta de cimento, variando da temperatura de fundo do mar até 124 °C sob pressões que podem chegar a 18.000 psi.

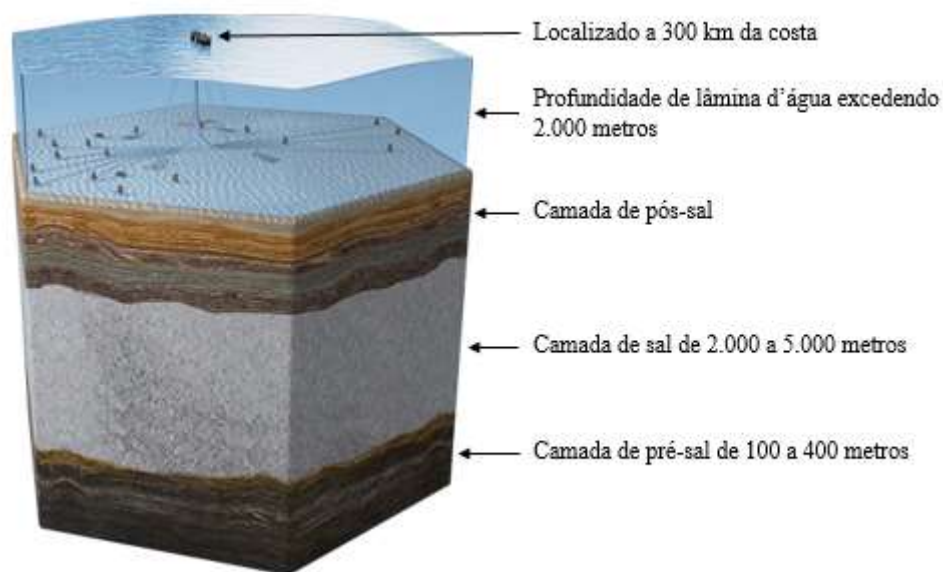


Figura 1: Esquema das camadas até o pré-sal

(Fonte: PETROBRAS, 2020)

O estudo de partículas magnéticas de óxido de ferro tem permitido a sua aplicação nas mais diversas áreas, da medicina à indústria de petróleo e gás. As nanopartículas vêm sendo utilizadas em ressonância magnética, tratamento de água, como catalisadores,

materiais adsorventes, em hipertermia magnética para tratamento de células cancerígenas, entre outros usos (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014), enquanto as micropartículas vêm sendo utilizadas em quebra de emulsão de água e óleo, remoção e recuperação de fósforo de efluentes em planta de tratamento, além da separação e purificação de proteínas moleculares (ALI *et al.*, 2015; MARTÍN-BANDERAS *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2017).

Na área de cimentação de poços, o uso das partículas de óxido de ferro tem se limitado na melhora da resistência compressiva, resistividade elétrica, piezoresistividade e modificação nas propriedades reológicas da pasta (VIPULANANDAN & MOHAMMED, 2015; VIPULANANDAN & MOHAMMED, 2020), negligenciando o uso das propriedades magnéticas, uma das principais propriedades destas partículas.

O uso de materiais com propriedades magnéticas em pastas de cimentação de poços para cenários de lâmina d'água ultra-profunda pode ser viável pelo método da indução magnética de calor (IMC). Através da histerese magnética, a exposição destes materiais a um campo magnético alternado faz com que as partículas rotacionem seus momentos magnéticos, liberando calor para o meio por perda pelo mecanismo de relaxação de Néel e Brown. Enquanto a relaxação de Néel está relacionada a rotação dos momentos magnéticos, a relaxação de Brown está relacionada a fricção gerada pela oscilação das partículas (KAFROUNI & SAVADOGO, 2016; UEG, 2015; ZHOU *et al.*, 2020). Em meios mais viscosos e particulados, como uma pasta de cimento, a liberação de calor também pode ocorrer devido a fricção entre as partículas.

Esta propriedade vem sendo utilizada através da indução magnética de calor, aplicada a um fluido com diversas concentrações de nanopartículas de óxido de ferro, obtendo aquecimento máximo aproximado de 17 °C (NGUYEN *et al.*, 2020). Outro estudo de indução magnética de calor, realizado por HAYASHI *et al.* (2010), consistiu em dispersar uniformemente nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e submetê-las a um campo magnético alternado, obtendo uma variação de temperatura de 5 °C.

Por ser muito limitado na literatura, o estudo do efeito da indução magnética em pastas cimentícias com adição de partículas magnéticas, bem como a sua influência no processo de hidratação do cimento, se torna interessante diante do seu grande potencial de utilização em poços de petróleo. A possibilidade de induzir calor magneticamente a uma pasta de cimento a mais de 2.000 m de profundidade de lâmina d'água, afetando

diretamente na sua cinética de hidratação, acelerando o seu processo de hidratação e, conseqüentemente, reduzindo o tempo de operação e NPT pode vir a ser o próximo passo de inovação tecnológica para a indústria de óleo e gás. Por este motivo, este trabalho pretende estudar os efeitos da temperatura induzida magneticamente devido a incorporação de magnetita nanoestruturada (MNE) em pastas cimentícias, nos seus estados fresco e endurecido.

2 Revisão Bibliográfica

Esta seção, será dividida em 7 subitens. No primeiro, será discutido brevemente o conceito de nanotecnologia e nanomateriais. No segundo serão apresentados os tipos mais comuns de óxidos de ferro e seus estudos e aplicações nas mais diversas áreas da ciência e indústria. O terceiro abordará os principais métodos de síntese de nanopartículas de óxido de ferro. O quarto exemplificará algumas aplicações destas nanopartículas na cimentação de poços de petróleo. O quinto apresentará uma breve introdução sobre cimentação, com seus tipos, pastas e aditivos, cimento e sua hidratação. O sexto item abordará os efeitos da adição das MNE de óxido de ferro na matriz do cimento encontrados na literatura. Por fim, será discutida uma breve conclusão da revisão bibliográfica.

2.1 Nanotecnologia e nanomateriais

A primeira definição de nanotecnologia que alcançou algum grau de aceitação internacional foi desenvolvida após consulta a especialistas em mais de 20 países entre 1996 – 1998 (SIEGEL *et al.*, 1999). No entanto, apesar de sua importância, não existe uma definição globalmente conhecida. Qualquer definição de nanotecnologia deveria incluir três elementos (ROCO, 2007):

- A faixa de tamanho das estruturas, com escala de comprimento intermediário entre um único átomo ou molécula e cerca de 100 diâmetros moleculares ou 100 nanômetros (nm);
- A capacidade de medir e transformar em nano escala;
- Exploração das propriedades e funções específicas para a nano escala em comparação com a macro ou micro escalas.

De acordo com a *National Science Foundation* e a *National Nanotechnology Initiative*, a nanotecnologia é a capacidade de entender, controlar e manipular a matéria no nível de átomos e moléculas individuais, bem como no nível “supramolecular” envolvendo aglomerados de moléculas (na faixa de 0,1 a 100 nm), a fim de criar materiais,

dispositivos e sistemas com propriedades e funções fundamentalmente novas devido à sua pequena estrutura (ROCO, 2007).

Pelo disposto acima, podemos entender que o conceito de nanotecnologia não está relacionado apenas com o tamanho da partícula, mas engloba também o estudo, manipulação e controle das novas propriedades físicas, químicas, elétricas, magnéticas, biológicas e ópticas exclusivas de materiais na escala nano.

Segundo SALEH (2020), nanomateriais são definidos como materiais ou substâncias químicas que possuem ao menos em uma dimensão, tamanho entre 1 e 100 nm. Eles podem ser caracterizados quanto a sua composição química, morfologia, estado ou dimensão, sendo este último o mais comumente utilizado.

Com relação à dimensão, temos as seguintes classificações:

- **Zero dimensional (0D)**

São materiais que possuem todas as dimensões em nanoescala (1-100 nm). Por exemplo: nanomateriais sólidos esféricos, cúbicos, esferas ocas, *clusters*, *quantum dots*, entre outros.

- **Unidimensional (1D)**

São materiais que possuem uma única dimensão que não esteja em nanoescala. Por exemplo: nanotubos, nanocordas, nanofibras, nanofios, entre outros.

- **Bidimensional (2D)**

São materiais que possuem duas dimensões que não estejam em nanoescala. Por exemplo: nanomateriais em mono ou multi-camadas, filmes finos, entre outros.

- **Tridimensional (3D)**

São materiais que possuem todas as dimensões acima de 100 nm. Por exemplo: policristais, fibras, compósitos 3D, pilares, entre outros.

Os nanomateriais também podem ser classificados em dispersos ou aglomerados, uma vez que a sua natureza eletromagnética e carga de superfície tendem a gerar aglomeração, como o que ocorre em nanopartículas magnéticas sem superfícies

funcionalizadas (SALEH, 2020). Dentre os nanomateriais aglomerados temos os materiais nanoestruturados.

Segundo o comitê científico europeu e o *International Organization for Standardization* (ISO), materiais nanoestruturados são aqueles que possuem estrutura interna ou externa em nanoescala. Os materiais nanoestruturados ainda podem ser categorizados em: pó nanoestruturado, nanocompósitos, nanoespuma sólida, material nanoporoso e fluido nanodisperso. (ISO / TS 80004-4, 2011; SCENIHR, 2010).

KREYLING *et al.* (2010) afirmam em seu artigo que a definição de nanomateriais limitada ao tamanho de 100 nm parece não ter sólida base científica para definir os fenômenos dos nanomateriais. De fato, há maior probabilidade das propriedades particulares das nanopartículas se apresentarem em materiais com tamanho até 100 nm, mas nada impede que materiais com tamanho maior também apresentem tais propriedades.

2.2 Óxido de Ferro

Óxidos de ferro são compostos largamente encontrados na natureza e de fácil síntese em laboratório. Eles existem em dezesseis formas, sendo elas: óxidos, hidróxidos ou óxidos-hidróxidos. As formas mais comumente encontradas são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4). Por este motivo, foram objeto de estudo das mais diversas áreas da ciência e indústria, incluindo medicina, biologia, mineralogia, geologia, química, geoquímica e ambiental, gerando uma comunicação interdisciplinar entre elas (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). A Figura 2 apresenta alguns dos estudos e aplicações dos óxidos de ferro separados por áreas de concentração.

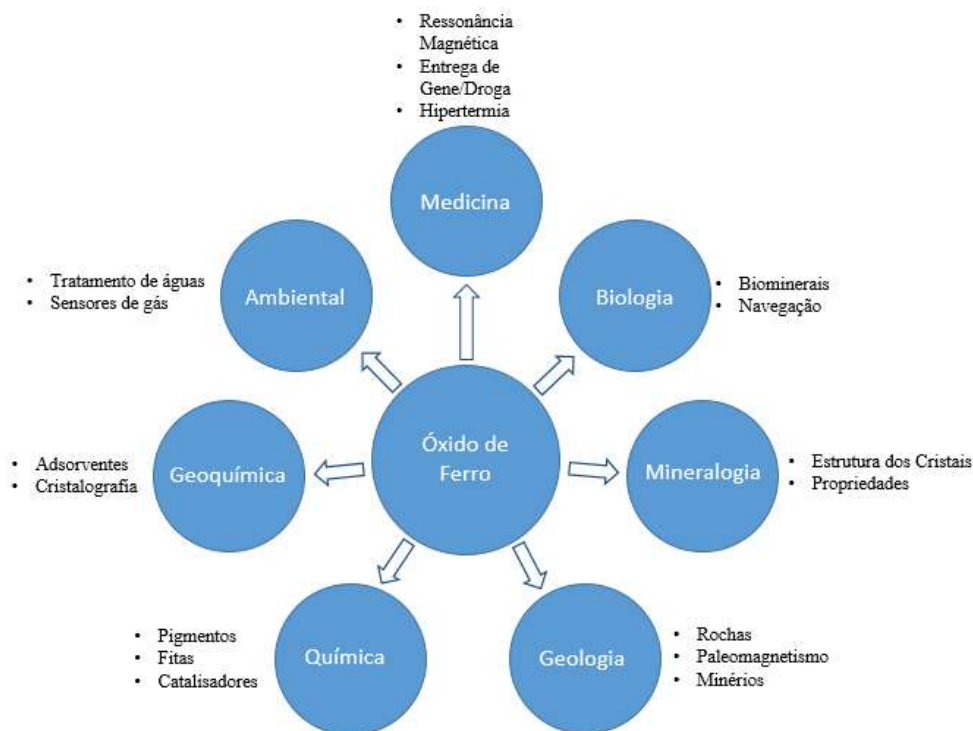


Figura 2: Campos de estudo e aplicações dos óxidos de ferro

(Fonte: Adaptado de CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014)

Os óxidos de ferro podem ser sintetizados em laboratório na escala micro ou nano. Sua diferença não se limita apenas ao tamanho da partícula, mas também às novas propriedades de cada material em seu estado, conforme mencionado anteriormente. Óxidos de ferro sintetizados em escala micro apresentam cristalito de tamanho maior do que 100 nm. Por sua vez, óxidos de ferro sintetizados em escala nano devem apresentar ao menos uma dimensão, seja na sua estrutura interna ou externa, entre 1 e 100 nm.

A Tabela 1 apresenta um resumo das principais propriedades dos óxidos de ferro, que serão melhor descritos nas próximas seções.

Tabela 1: Propriedades dos óxidos de ferro

Óxido de ferro	Fórmula molecular	Massa específica (g/cm ³)	Tipo de magnetismo	Estrutura cristalina	Coloração
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	5,26	Fracamente Ferromagnético ou Antiferromagnético	Romboédrica, hexagonal	Avermelhada
Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃	4,87	Ferrimagnético	Cúbica	Marrom-avermelhada
Magnetita	Fe ₃ O ₄	5,18	Ferrimagnético	Cúbica	Negra

(Fonte: Adaptado de TEJA & KOH, 2009; NICULESCU *et al.*, 2021)

2.2.1 Hematita (α -Fe₂O₃)

A hematita é um mineral polimorfo de óxido de ferro, geralmente de coloração avermelhada, mais conhecido e encontrado nas rochas e solos do mundo. Constitui a última fase de oxidação dos óxidos de ferro, sendo extremamente estável em condições ambientais e de síntese fácil. Em temperatura ambiente, apresenta baixa propriedade ferromagnética ou, até mesmo, antiferromagnética (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; MACHALA *et al.*, 2011; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014).

Sua estrutura cristalina, apresentada na Figura 3, é romboédrica, composta de retículos de íons O²⁻ em um sistema cristalográfico hexagonal centrado e íons Fe³⁺ ocupando dois terços dos sítios octaédricos em camadas alternadas, tendendo a formar uma estrutura de carga neutra (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; MACHALA *et al.*, 2011; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014).

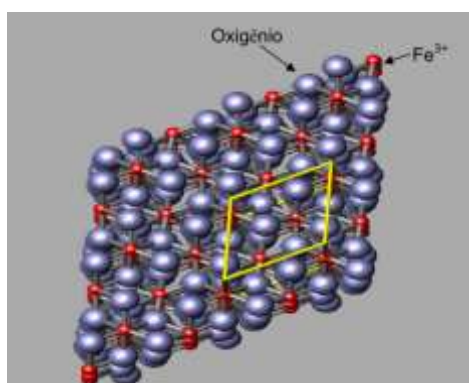


Figura 3: Estrutura cristalina da hematita

(Fonte: MAGALHÃES, 2008)

2.2.2 Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A maghemita, mineral ferrimagnético metaestável de coloração marrom-avermelhada, é a segunda forma mais comum de Fe_2O_3 encontrado na natureza, proveniente da oxidação da magnetita ou redução da hematita. Ao ser exposta a um campo magnético externo, a maghemita responde rapidamente, devido a sua facilidade de se magnetizar.

Possui estrutura cristalina cúbica de face centrada do tipo espinélio invertido, apresentado na Figura 4, com vazios no sub-reticulado catiônico. Os íons Fe^{3+} ocupam dois terços dos sítios de forma regular, sendo dois preenchidos seguidos por um vazio. Em aproximadamente $400\text{ }^\circ\text{C}$ (podendo variar de acordo com diversos fatores físico-químicos), sua estrutura cristalina muda de forma irreversível para a hematita, perdendo suas propriedades magnéticas (CAMPOS *et al.*, 2015; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; MACHALA *et al.*, 2011; TEJA & KOH, 2009).

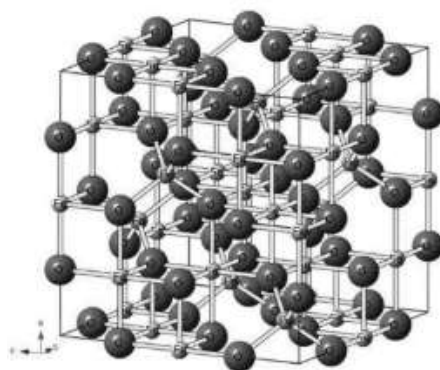


Figura 4: Estrutura cristalina da maghemita

(Fonte: FIGUEIREDO, 2016)

2.2.3 Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é um mineral ferrimagnético de coloração negra, presente em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo um dos responsáveis por suas propriedades magnéticas.

Sua estrutura de espinélio invertido, apresentada na Figura 5, contém os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , com célula unitária cúbica de face centrada, onde os sítios octaédricos são ocupados pelos dois íons de forma randômica e os sítios tetraédricos são ocupados

apenas por íons Fe^{3+} (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; KLOTZ *et al.*, 2008; MAGALHÃES, 2008; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014).

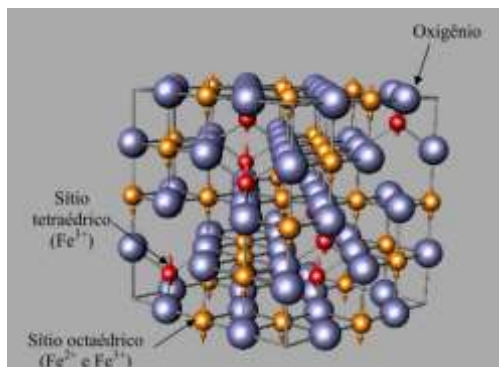
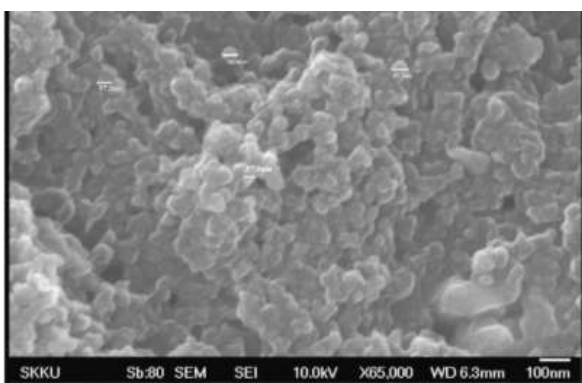


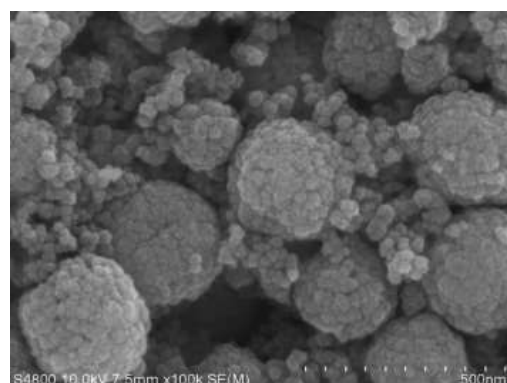
Figura 5: Estrutura cristalina da magnetita

(Fonte: MAGALHÃES, 2008)

As magnetitas nanoestruturadas podem ser obtidas por diversos métodos de síntese, incluindo a coprecipitação. REHMAN *et al.*, (2020) sintetizaram magnetita nanoestruturada por coprecipitação de FeCl_3 e FeCl_2 em meio aquoso, resultando nas nanopartículas ilustradas na Figura 6a, que possuíam tamanho médio de 118 nm e cristalito de 6 nm. WANG *et al.* (2021) sintetizaram magnetita nanoestruturada funcionalizada com citrato de sódio por tratamento hidrotérmico, resultando em um aglomerado de microesferas de tamanho entre 250 – 400 nm composto por nanocristais de tamanho 5 – 10 nm, ilustrado na Figura 6b.



a)



b)

Figura 6: Microscopia das magnetitas nanoestruturadas sintetizadas por a) REHMAN *et al.* (2020) e b) WANG *et al.* (2021)

(Fonte: REHMAN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2021)

HOU *et al.* (2014) sintetizaram diversas estruturas de Fe_3O_4 a partir da redução de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Neste trabalho eles conseguiram visualizar através de micrografia de transmissão nanocubos, nanoesferas e nanobastões, conforme ilustrados na Figura 7. Como pode ser visto, embora algumas partículas tenham apresentado tamanho externo maior do que 200 nm, o tamanho calculado dos cristalitos foi de 65 nm, 42 nm e 37 nm, respectivamente.

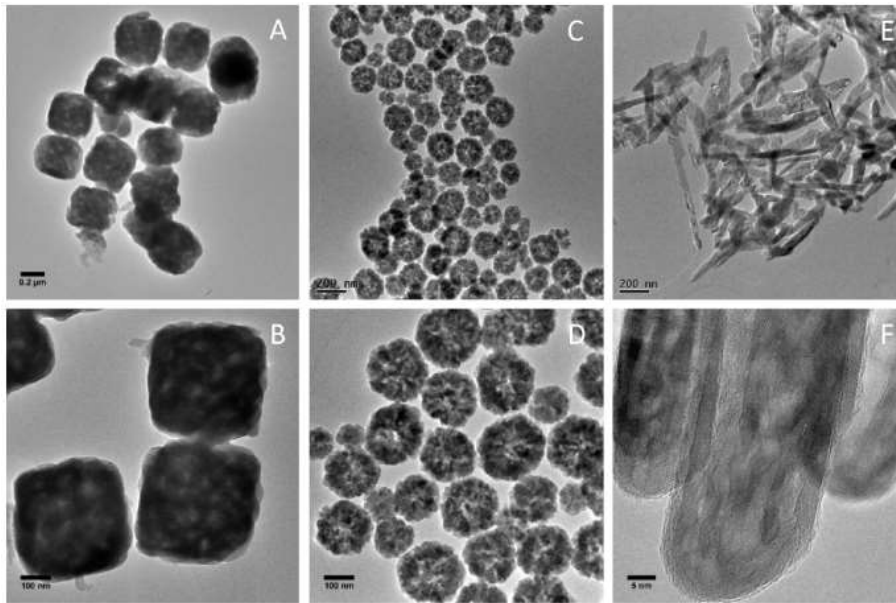


Figura 7: Micrografia de nanomagnetita em diferentes morfologias a,b) nanocubos ; c,d) nanoesfera; e,f) nanobastões

(Fonte: HOU *et al.*, 2014)

Uma das principais propriedades da magnetita em seu estado bruto é o ferrimagnetismo. Em escala micro, apresenta ferrimagnetismo ou paramagnetismo e em escala nano, superparamagnetismo ou paramagnetismo. Essa diferença se dá devido ao domínio magnético presente no material. Partículas com diâmetro menor do que 20 nm possuem apenas um domínio caracterizando o superparamagnetismo, enquanto partículas maiores apresentam multi-domínios caracterizando o paramagnetismo e ferrimagnetismo. Em materiais magnéticos esses domínios são compostos por ímãs elementares, que por sua vez são definidos como o campo magnético resultante dos elétrons que não formam pares dentro dos átomos. Os materiais paramagnéticos são compostos pelos ímãs elementares, que distribuídos em um material macro, anulam o campo magnético total devido a orientação dos seus momentos magnéticos estarem distribuídas em diversos sentidos (UEG, 2015).

LI *et al.* (2017) mostraram em seu trabalho que a relação entre o tamanho da partícula e o tamanho do cristalito podem definir o tipo de domínio que compõe a partícula, conforme ilustrado na Figura 8. Acima da linha preta encontram-se os materiais de monodomínio e abaixo os de multidomínio. LI *et al.* (2017) também afirmaram que estas propriedades cristalinas das nanopartículas afetam as propriedades magnéticas como a coercitividade, que pode ser entendido como a resistência do material à desmagnetização.

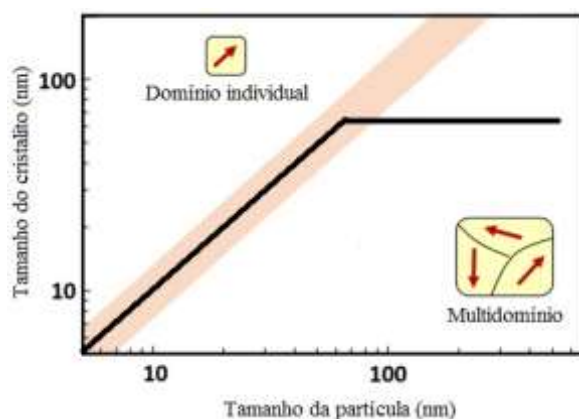


Figura 8: Relação entre tamanho de partícula e tamanho de cristalito

(Fonte: Adaptado de LI *et al.*, 2017)

A indução magnética de calor é viável através da excitação desses domínios quando submetidos a um campo magnético alternado (CMA). Esta técnica foi amplamente estudada em um procedimento chamado hipertermia magnética, no qual ocorre a aplicação de um CMA para gerar agitação das nanopartículas inseridas em tumores e causar danos às células cancerígenas através do incremento de temperatura (UEG, 2015).

As nanopartículas magnéticas possuem magnetização flutuante, ou seja, seu momento magnético pode mudar de direção sob influência de um campo magnético externo. O CMA faz com que as partículas e seus momentos magnéticos rotacionem, transformando energia eletromagnética em energia térmica. Esta energia é dissipada em forma de calor pelos mecanismos de relaxação de Brown e Néel, respectivamente. A relaxação de Brown é entendida como a relaxação referente à rotação das partículas, sendo regida pelo tamanho da partícula, enquanto a relaxação de Néel é referente à flutuação dos momentos magnéticos, sendo regida pela força do campo magnético aplicado, como ilustrado na Figura 9.

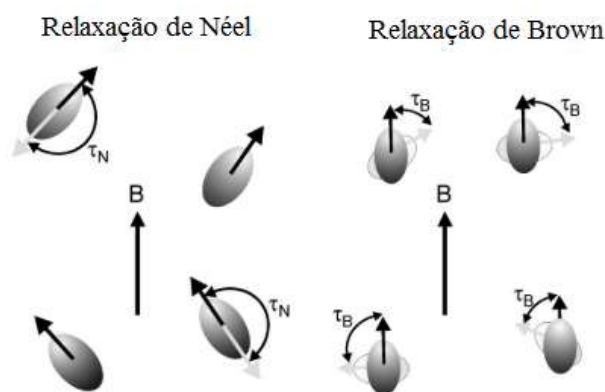


Figura 9: Esquema do mecanismo de relaxação de Néel e Brown

(Fonte: Adaptado de LAURENT *et al.*, 2010)

2.3 Métodos de síntese de nanopartículas de óxido de ferro

Embora algumas nanopartículas possam ser encontradas na natureza, fruto de erupções vulcânicas, erosão do solo e outros fenômenos naturais (KABIR *et al.*, 2018), as de maior interesse de estudo pelos pesquisadores ainda são as manufaturadas. A possibilidade de controlar características como cristalinidade, tamanho, porosidade, morfologia, dispersão, pureza e propriedades magnéticas, obtidas por variados métodos de síntese, permitem explorar o seu potencial de aplicação em diversos campos (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; GUPTA & GUPTA, 2005; MACHALA *et al.*, 2011; TEJA & KOH, 2009).

A estratégia de síntese para quaisquer nanopartículas pode ser dividida em duas linhas principais: “*top-down*” e “*bottom-up*”. A primeira se baseia na transformação de um material em estado compactado para formas menores, geralmente por processos físicos como quebra e moagem, porém este não é o método mais indicado, pois exige um grande consumo de energia e gera imperfeições na estrutura superficial, impactando as propriedades físicas e químicas dos nanomateriais. A outra se baseia na construção do material átomo por átomo, sendo esta muito mais precisa e utilizada pelos cientistas, gerando nanomateriais uniformes em forma, tamanho e distribuição (SINGH *et al.*, 2011).

Nas últimas décadas, foram realizados diversos estudos a respeito da síntese de nanopartículas magnéticas de ferro. Os métodos mais comuns baseados na técnica

bottom-up são: síntese hidrotérmica, decomposição térmica, sol-gel, microemulsão e coprecipitação. Dentre eles, a coprecipitação é o método mais utilizado devido ao seu baixo custo, facilidade de reprodução e alta eficiência. Um comparativo dos métodos de síntese é apresentado na Tabela 2. Algumas variações entre os procedimentos podem ser encontradas dependendo do pesquisador e uso pretendido das nanopartículas, porém o seu fundamento permanece inalterado (BABAY *et al.*, 2015; CAMPOS *et al.*, 2015; CHENG *et al.*, 2012; FIGUEIREDO, 2016; HORSZCZARUK, 2019; TEJA & KOH, 2009; UNSOY *et al.*, 2015).

Tabela 2: Comparativo dos métodos de síntese

Método de síntese	Síntese	Temperatura de reação (°C)	Tempo de reação	Solvente	Distribuição granulométrica	Controle de forma	Rendimento
Hidrotérmica	Simples, alta pressão	220	Horas-dias	Água-etanol	Muito limitada	Muito bom	Médio
Decomposição Térmica	Complicada, atmosfera inerte	100-320	Horas-dias	Composto orgânico	Muito limitada	Muito bom	Alto
Sol-gel	Simples, condições ambientes	80-200	Horas	Água	Relativamente limitada	Bom	Alto
Microemulsão	Complicada, condições ambientes	20-50	Horas	Composto orgânico	Relativamente limitada	Bom	Baixo
Coprecipitação	Muito simples, condições ambientes	20-90	Minutos	Água	Relativamente limitada	Razoável	Alto

(Fonte: Adaptado de LU *et al.*, 2007; SALUNKHE *et al.*, 2014; UNSOY *et al.*, 2015)

Independentemente do método de síntese realizado, as nanopartículas sintetizadas, embora apresentem domínios na escala nano, possuem uma tendência natural de se aglomerar devido às interações magnetostáticas, formando agregados que podem chegar a escala micro (MASCOLO *et al.*, 2013). Uma prática comum nestes casos, caso haja interesse em trabalhar com as partículas mais dispersas, é o recobrimento durante ou imediatamente após a síntese. Este recobrimento pode ser realizado com diferentes materiais, como sílica, ácido oleico, dextrano, entre outros (SALUNKHE *et al.*, 2014).

2.3.1 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica, embora razoavelmente explorada, é um dos métodos que utiliza água como solvente de reação, realizada em autoclaves ou reatores, com pressão e

temperatura que podem superar 2.000 psi e 200 °C, respectivamente, resultando nanopartículas de alta qualidade (BARRETO *et al.*, 2011; LAURENT *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2007; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014; SALUNKHE *et al.*, 2014; TIWARI *et al.*, 2012; UNSOY *et al.*, 2015). Graças a estas condições, este método auxilia a dissolução dos sais, favorecendo a reação e controlando o tamanho das partículas durante a cristalização.

A variação de temperatura deste método, mantendo todas as outras condições constantes, permite controlar a taxa do processo de reação – nucleação e crescimento do grão. Altas temperaturas elevam esta taxa, produzindo partículas de tamanho reduzido. O tamanho da partícula gerada também é diretamente proporcional ao montante de água adicionado e ao tempo de reação (LAURENT *et al.*, 2010; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014; SALUNKHE *et al.*, 2014).

As maiores desvantagens deste método são a necessidade de ter uma autoclave, impossibilitando a visualização do processo de formação dos cristais durante a reação (TIWARI *et al.*, 2012).

2.3.2 Decomposição térmica

A decomposição térmica é um método de produção de nanocristais monodispersos em grande quantidade e de limitada distribuição granulométrica pela decomposição sob altas temperaturas de compostos organometálicos em solventes orgânicos contendo surfactantes como agentes estabilizantes (HORSZCZARUK, 2019; NICULESCU *et al.*, 2021; PARK *et al.*, 2004; ROCA *et al.*, 2009; SUN & ZENG, 2002; TEJA & KOH, 2009; UNSOY *et al.*, 2015; WOO *et al.*, 2004; WU *et al.*, 2008).

Fatores como tempo de reação, temperatura, tempo de envelhecimento e proporção dos reagentes (surfactantes, solventes e compostos organometálicos), influenciam diretamente no controle de tamanho e morfologia das partículas geradas, tornando-o o melhor método de síntese para esta finalidade (HORSZCZARUK, 2019; LU *et al.*, 2007).

A maior desvantagem deste método é que as partículas produzidas estão sempre dissolvidas em solventes não polares (ROCA *et al.*, 2009; SUN & ZENG, 2002; WU *et al.*, 2008).

2.3.3 Sol-gel

O método de sol-gel consiste na hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos ou precursores alcóxidos gerando a dispersão de partículas de óxidos em sol – colóide com sólidos dispersos em um líquido, submetida a processos de condensação e polimerização, a fim de obter uma rede tridimensional conhecida como gel molhado que pode ser posteriormente secado por tratamento térmico removendo o seu solvente (geralmente água) para obter a fase cristalina ou gelificado por reações químicas (LAURENT *et al.*, 2010; NICULESCU *et al.*, 2021; TEJA & KOH, 2009; UNSOY *et al.*, 2015).

O tamanho das partículas geradas depende da composição da solução, da temperatura e pH, além das taxas de hidrólise e condensação (BURDA *et al.*, 2005; TEJA & KOH, 2009). Devido à alta energia superficial e reatividade das partículas, elas possuem tendência a formar aglomerados e a se oxidar em contato com o ar, levando a perda de propriedades magnéticas (CAMPOS *et al.*, 2015).

Uma de suas desvantagens, é que este método possui contaminação de subprodutos de reação, necessitando assim, um tratamento posterior, elevando o seu custo (TEJA & KOH, 2009).

2.3.4 Microemulsão

Segundo HOAR & SCHULMAN (1943), microemulsão é um sistema transparente formado espontaneamente por fases aquosa e oleosa misturadas e estabilizadas em um filme interfacial formado por um surfactante primário e outro denominado co-surfactante, contendo álcool de cadeias médias (C₅ – C₁₀), utilizado como nanoreator para formação de nanopartículas (LU *et al.*, 2007; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014; ROSANO *et al.*, 1988; SALUNKHE *et al.*, 2014). O surfactante forma uma monocamada na interface água-óleo, com a cabeça hidrofílica voltada para a parte aquosa e a cauda hidrofóbica para a fase oleosa (WU *et al.*, 2008). A mistura de microemulsões idênticas, contendo reagentes, faz com que as micro gotas colidam, reagrupem e se separem continuamente, gerando um precipitado nas micelas (GUPTA & GUPTA, 2005). É durante a etapa de colisão e fusão, que ocorre a troca de reagentes entre as micro gotas (NICULESCU *et al.*, 2021).

O tamanho e forma dos cristais, a área superficial e o volume de poros são afetados pela concentração do surfactante e, conseqüentemente, pela razão molar água/surfactante e sua flexibilidade, porém não interfere na estrutura cristalina (BUMAJDAD *et al.*, 2011; CAPEK, 2004).

As desvantagens deste método são a necessidade de diversos processos de lavagem e tratamento de estabilização para as partículas geradas, grande faixa de variação de tamanho e forma das partículas e seu baixo rendimento (LU *et al.*, 2007; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014; TEJA & KOH, 2009; WU *et al.*, 2008).

2.3.5 Coprecipitação

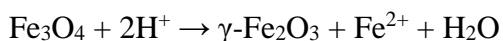
A coprecipitação é o método mais utilizado para sintetizar nanopartículas de óxido de ferro, pois além de ser barato, através de uma síntese fácil é possível produzir dispersões aquosas em grande escala e com grande reprodutibilidade (MAMANI *et al.*, 2013; UNSOY *et al.*, 2015). Seu processo pode ser dividido em duas etapas: nucleação (momento no qual a concentração atinge o ponto de supersaturação) e o crescimento dos núcleos pela difusão dos solutos na superfície do cristal. O ponto principal para se obter uma camada monodispersa de nanopartículas é a não sobreposição destas etapas (RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014; UNSOY *et al.*, 2015).

Seu método pode ser descrito como a precipitação de Fe₃O₄ pela adição de NH₄OH a uma solução de sais contendo Fe²⁺ e Fe³⁺ em água, podendo ser realizada em atmosfera normal ou atmosfera inerte (N₂) com pH entre 8 e 14. Este precipitado é lavado até a neutralização do pH. Sua reação química é descrita a seguir na Equação 2.1 (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; GUPTA & GUPTA, 2005; NETO *et al.*, 2018; NICULESCU *et al.*, 2021; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014; UNSOY *et al.*, 2015).



Caso a síntese não seja realizada em atmosfera inerte, pode ocorrer o processo de oxidação da magnetita, conforme a Equação 2.2, o que afeta criticamente as propriedades físicas e químicas das nanopartículas (GUPTA & GUPTA, 2005; NICULESCU *et al.*, 2021; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014; UNSOY *et al.*, 2015). Entretanto, o estudo de ALP & AYDOGAN (2016) comprovou que podem ser obtidas

nanopartículas magnéticas de óxido de ferro de boa qualidade em síntese realizada em atmosfera comum.



Equação 2.2

O controle do tamanho, forma e composição das partículas depende do sal utilizado, da razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, pH, temperatura, ordem de adição dos reagentes e força iônica do meio (GUPTA & GUPTA, 2005; MAMANI *et al.*, 2013; MUTHUKUMARAN *et al.*, 2012; NICULESCU *et al.*, 2021; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014). UNSOY (2015) afirma que o controle do tamanho das nanopartículas ocorre apenas no início do primeiro estágio (nucleação), pois o número total de partículas é definido ao final deste processo, não havendo alteração durante o processo de crescimento dos núcleos.

A maior desvantagem deste método é a sua grande faixa de dispersão granulométrica (BARRETO *et al.*, 2011; LAURENT *et al.*, 2010).

2.4 Aplicações de micro e nanopartículas de óxido de ferro em cimentação de poços de petróleo

As micropartículas e nanopartículas de óxido de ferro possuem inúmeras utilidades em diversas áreas conforme mencionado anteriormente. Na área de óleo e gás as micropartículas são utilizadas como agente de peso. As nanopartículas têm seu uso na melhora da resistência compressiva, piezoresistividade e resistividade elétrica (VIPULANANDAN & MOHAMMED, 2015), alteração de propriedades reológicas de pastas de cimento através da adição de até 1 % de Fe_2O_3 por massa de cimento (VIPULANANDAN & MOHAMMED, 2020), como agente de contraste para mapeamento de frentes de inundação de reservatórios (AL-SHEHRI *et al.*, 2013), incremento de condutividade térmica para óleos pesados (BERA & BABDAGLI, 2015), tratamento de fluido de produção (KO *et al.*, 2017), alteração da permeabilidade do reservatório (ALSABA *et al.*, 2020), melhora nas características filtrantes e lubrificidade de fluidos de perfuração (ALVI *et al.*, 2018; MAHMOUD *et al.*, 2018).

As nanopartículas de óxido de ferro são a terceira mais utilizadas na indústria de óleo e gás. Neste setor, a cimentação é o terceiro ramo mais estudado para a adição das nanopartículas. A melhora da cimentação pela adição de nanopartículas é a segunda propriedade mais estudada dentre as possíveis propriedades utilizadas pela indústria,

como pode ser observado na Figura 10, Figura 11 e Figura 12, respectivamente (ALSABA *et al.*, 2020).

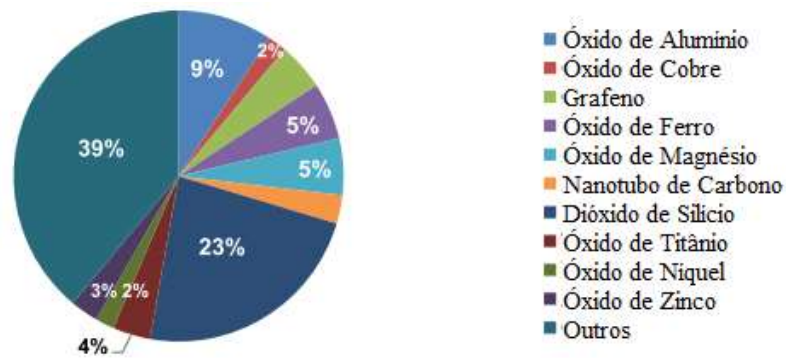


Figura 10: Distribuição das diferentes nanopartículas usadas na indústria de óleo e gás

(Fonte: ALSABA *et al.*, 2020)

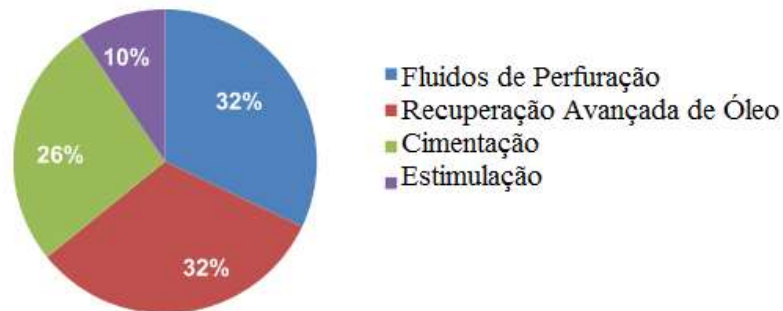


Figura 11: Porcentagem dos estudos de nanopartículas na indústria de óleo e gás

(Fonte: ALSABA *et al.*, 2020)

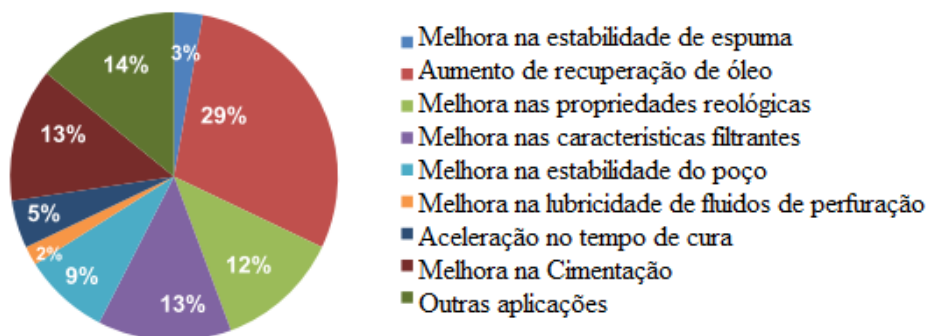


Figura 12: Propriedades estudadas com objetivo de melhora através da adição de nanopartículas

(Fonte: ALSABA *et al.*, 2020)

2.5 Cimentação de poços de petróleo

Segundo CAMPOS *et al.* (2002), o primeiro poço de petróleo, no Campo Lompoc na Califórnia foi cimentado no ano de 1903. Nesta primeira operação de cimentação, foram bombeados um total de 50 sacos de cimento com o objetivo de evitar o fluxo de água de formação para o poço. Na ocasião, esperava-se 28 dias para o endurecimento do cimento.

No ano de 1918, foi criada a primeira companhia de serviço especializada na cimentação de poços de petróleo, a Companhia Perkins, localizada em Los Angeles. Já no ano seguinte, foi criada a Companhia de serviço Halliburton, no Norte da Califórnia que até hoje atua nesta área. A primeira cimentação realizada fora da Califórnia, pela Halliburton, foi no ano de 1920 em Oklahoma. Nesta operação, o endurecimento da pasta de cimento ocorreu após 10 dias.

Em resumo, no passado aguardava-se de 7 a 28 dias para o desenvolvimento de resistência do cimento em poços de petróleo. Hoje, as atividades no poço podem ser retomadas em algumas horas após a cimentação.

Grandes mudanças aconteceram na cimentação de poços desde a sua primeira execução até os dias atuais, como a criação de novos aditivos e técnicas, normatização de procedimentos, novos avanços tecnológicos, e aumento da confiabilidade da operação. Atualmente a cimentação de poços de petróleo é dividida em cimentação primária e cimentação secundária ou de remediação.

2.5.1 Cimentação primária

A cimentação primária é o processo de bombeio de pasta de cimento íntegra e sem contaminação para preenchimento do espaço anular entre o revestimento (*casing*) e a parede de formação do poço (CAMPOS *et al.*, 2002; NELSON & GUILLOT, 2006). A Figura 13 apresenta um esquema simples de um trabalho de cimentação primária.

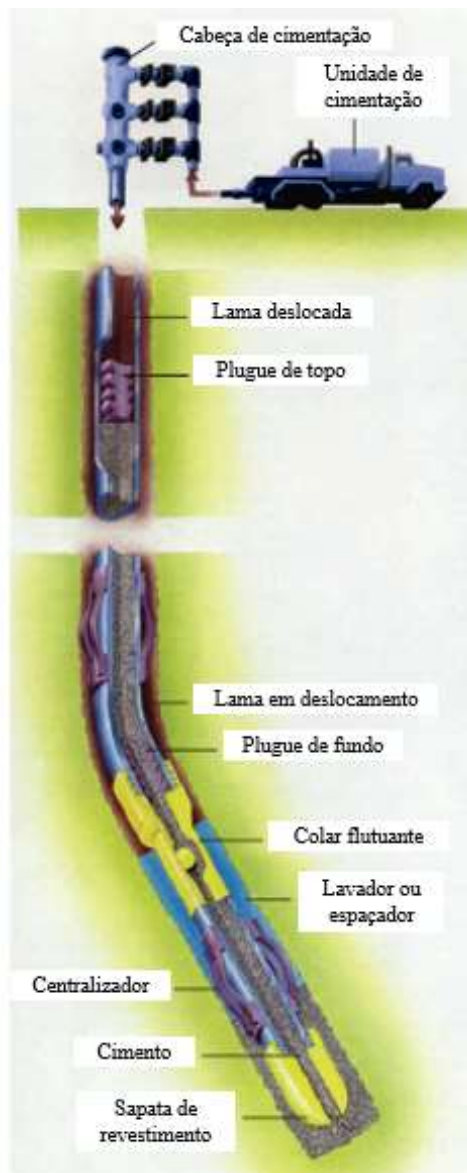


Figura 13: Trabalho de cimentação primária típica

(Fonte: NELSON & GUILLOT, 2006)

Seus objetivos principais são:

- Providenciar isolamento de áreas distintas (água, gás, óleo);
- Suportar as cargas axiais dos *casings* e *liners*;
- Providenciar o suporte dos *casings* em formações plásticas (camadas de sal) e proteção a fluidos corrosivos (H_2S e CO_2);
- Providenciar suporte ao poço (plástico, sensível a água ou formação não-consolidada).

Para alcançar estes objetivos, são necessários a criação de um selo hidráulico entre o cimento e a parede de formação e entre o cimento e o *casing* para a prevenção de canalização de fluidos de formação pelo anular. Por esses motivos, ela é considerada a operação mais crítica de toda a vida do poço (NELSON & GUILLOT, 2006).

A construção de um poço de petróleo consiste na utilização de diversos tipos de *casings*, ilustrados na Figura 14, cada um com a sua finalidade e especificações. Para um melhor entendimento, eles serão descritos brevemente a seguir em ordem de inserção no poço, como disposto no glossário de campo de petróleo (SCHLUMBERGER, 2021).

- **Tubo condutor:** é usualmente o primeiro *casing* utilizado, possuindo comprimento curto e um grande diâmetro. Ele é responsável por suportar as tensões da formação de superfície, normalmente não consolidadas, prevenindo a erosão ou o colapso da seção e a circulação de fluidos para fora do *casing*. Ele também garante todo o suporte estrutural para os demais *casings*. Em poços *offshore*, sua instalação fica abaixo de mais de 2.000 m de lâmina d'água. Devido à esta condição, a temperatura no local deste *casing* é regida principalmente pela temperatura da água no fundo do mar, possuindo comumente variação de 4 a 10 °C. As pressões podem chegar a aproximadamente 24 MPa (3.500 psi).
- ***Casing* de superfície:** o segundo *casing* utilizado, possuindo um comprimento maior que o primeiro, pois deve se estender desde o topo até uma região onde haja formação mais consolidada. Possui diâmetro levemente menor que o condutor. Ele é responsável pelo isolamento de aquíferos em poços de terra, por providenciar uma mínima resistência a pressão e por dar suporte aos demais *casings*, que serão suspensos desde o topo na sua parte interior, e ao BOP, do inglês *blowout preventer*. Em poços *offshore*, sua instalação fica junto ao condutor, até a formação mais consolidada. Devido à esta condição, a temperatura no local deste *casing* é regida principalmente pela temperatura da água no fundo do mar, porém com o avanço da profundidade, passa a ser influenciada pelo gradiente geotérmico, específico da zona em que se situa.
- ***Casing* intermediário:** o próximo *casing* utilizado, possuindo comprimentos e seções variadas, a depender do poço. Possui diâmetro inferior ao *casing* anterior. Ele é responsável pelo isolamento de uma ou diversas zonas externas ao *casing* (zonas fraturadas, zonas de perda de circulação, entre outras), permitindo o

avanço na profundidade do poço. Ele também pode apresentar maiores resistências à pressão oriunda das diferentes condições do poço. Em poços *offshore*, sua instalação fica junto ao condutor, até uma formação ainda mais consolidada. Devido à esta condição, a temperatura no local deste *casing* é regida pelo gradiente geotérmico, específico da zona em que se situa.

- *Casing* de produção: o último *casing* do poço, sendo inserido através do intervalo de interesse do reservatório e perfurado para comunicação com o reservatório. Possui diâmetro inferior ao *casing* anterior. Ele é responsável pelo isolamento entre a zona de produção e as diferentes zonas. Ele deve apresentar a melhor qualidade de cimentação, pois é a seção de maior interesse e importância do poço, a fim de garantir condições apropriadas para exploração a longo tempo. A região ao redor deste *casing* pode alcançar aproximadamente 124 °C e 124 MPa.

A partir do *casing* de superfície, as pressões e temperaturas obtidas podem ser as mais variadas, a depender da profundidade e do gradiente geotérmico característico de cada zona. O gradiente geotérmico é a taxa de incremento de temperatura por unidade de profundidade na Terra. Normalmente seu valor encontra-se entre 25 a 30 °C/km, podendo variar dependendo da localidade. É através do gradiente de temperatura que se calcula parâmetros como a temperatura de fundo de poço (SCHLUMBERGER, 2021).

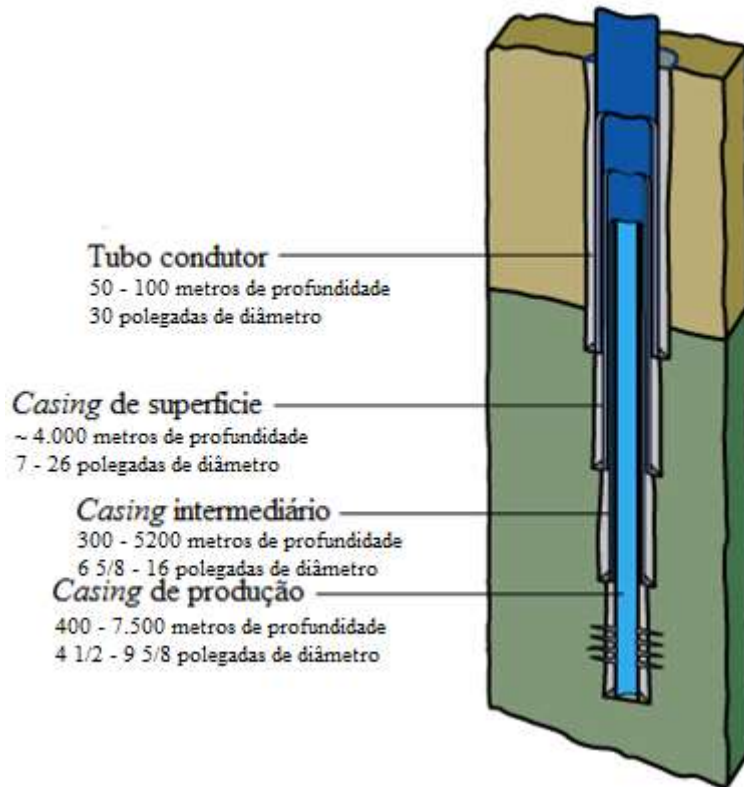


Figura 14: Esquema dos diferentes *casings* de um poço de petróleo

(Fonte: Adaptado de SCHLUMBERGER, 2021)

2.5.2 Operação de cimentação e avaliação

A operação de cimentação pode ser dividida em três fases: *pre-job*, *job execution* e *post-job*. Estas fases são importantes para manter o padrão de qualidade da operação.

A fase de *pre-job* é uma fase de preparo para a execução do serviço. Nela são confirmadas todas as informações necessárias para a operação. Dentre elas temos: local de instalação de equipamentos e equipe, riscos potenciais, conexões e tubos requeridos, completa descrição e volumes de lama, lavadores, espaçadores e pasta de cimento que serão bombeados, equipamentos e pessoal escalado, dados do poço (profundidade, volume de anular, gradientes de temperatura, entre outros), procedimentos específicos de mistura, rampa de bombeio, ensaios de laboratório, manobras de contingência, checagens de operação e segurança de equipamentos e linhas.

A fase de *job execution* é composta pela pré descarga nas linhas com seus respectivos fluidos, início do bombeio, aquisição de dados como: volume utilizado e deslocado de

fluidos e cimento/*blend*, temperatura da pasta após a mistura, checagem da densidade da pasta. Também são coletadas amostras representativas de pasta de cimento, água de mistura, aditivos e cimento.

Durante todo o processo de mistura, é realizado a medição da densidade da pasta para certificação da correta dosagem e bombeio. Também podem ser medidos os parâmetros reológicos para trabalhos mais críticos. Após este processo, ocorre a descida do plugue de topo, alívio da pressão e retorno de fluido para o tanque de deslocamento. Em alguns casos, é também realizado o teste de pressão do *casing*, sendo este mantido por não mais do que 15 minutos para evitar a formação de microanular.

Na fase de *post-job* é realizado o alívio de pressão dos tanques *bulk*, limpeza das linhas e retirada dos equipamentos. Todo material coletado e identificado é guardado para análise futura.

O processo de avaliação é utilizado para determinar se os objetivos da operação de cimentação foram alcançados. Dentre eles, temos: teste hidráulico, avaliação de pressão na superfície, logs de temperatura e acústico. O teste hidráulico é utilizado para avaliar a bainha de cimento em determinada área, tanto para teste de integridade do *casing* quanto para teste de influxo (como migração de gás). A avaliação de pressão na superfície é utilizada para a observação de anomalias na resposta ao teste de pressão, resultando na confirmação do correto posicionamento da pasta de cimento. Os logs de temperatura são utilizados para determinar vazamentos ou canalizações, além da detecção do topo do cimento. Por fim, logs acústicos, que são os mais amplos e eficientes métodos utilizados, são capazes de deduzir a qualidade de ligação entre o *casing*, o cimento e a formação.

2.5.2.1 Equipamentos de cimentação e avaliação

Para a operação de cimentação, são requeridos no mínimo os seguintes equipamentos:

- Entregador de cimento (do inglês, *bulk cement delivery*): responsável pelo armazenamento e entrega do cimento para o *cement mixer*. Para poços *onshore*, são utilizados caminhões ou semi-trailers com tanques verticais ou horizontais. Em poços *offshore*, são normalmente utilizados barcos de apoio com vasos de capacidade pneumática de entrega de cimento de alta densidade.

- Misturador de cimento (do inglês, *cement mixer*): responsável pela mistura do cimento com a água de mistura. Eles podem ser de mistura *on-the-fly*, onde o cimento é misturado à água de mistura e imediatamente bombeado, ou mistura com *batch mixer*, no qual a pasta fica recirculando em tanques antes de ser bombeada, o que garante maior controle de sua densidade.
- Unidade de bombeio (do inglês, *pumping unit*): é a unidade composta por bombas de alta pressão, bombas centrífugas e tanques de deslocamento. Ela é responsável pelo deslocamento da pasta para o poço.
- Aquisição de dados: responsável pelo armazenamento de dados durante a operação, como: densidade, pressão e taxa de bombeio.

Outros equipamentos também podem ser utilizados, a depender da complexidade e necessidade da operação.

Para a etapa de avaliação da cimentação, são utilizadas dentre outras as ferramentas de log. Conforme mencionado anteriormente, os logs acústicos são os mais utilizados para a avaliação da qualidade de cimentação. Eles se baseiam na interpretação de ondas sônicas ou ultrassônicas emitidas por um transmissor e captadas por um receptor.

Basicamente, o transmissor emite pulsos acústicos do interior do *casing*, que atravessam a camada de lama, a parede do *casing*, o cimento e parte da formação. Cada material irá atenuar este pulso de acordo com a sua característica gerando variação na amplitude do sinal, retornando para o receptor, que armazena os dados na unidade de *logging*. A unidade também recebe informação da profundidade do poço onde o sinal foi recebido. Desta forma, conhecendo os fluidos utilizados, a geometria do poço e a formação é possível fazer uma interpretação apropriada do log.

2.5.3 Pasta de cimento

Para cimentar cada estágio do poço, é necessário o desenvolvimento de uma pasta de cimento com propriedades físicas e químicas específicas. Esta pasta é basicamente a mistura de água (doce ou do mar), cimento e aditivos (líquidos e/ou sólidos). Para isso, é preciso que se conheça alguns dados como: tipo de cimentação, profundidade medida e vertical real, ângulo de inclinação do poço, fase de revestimento, temperaturas de circulação e estática, pressões de fratura e de poros, tipo de formação, diâmetro do poço, presença de gás e densidade estimada dos fluidos.

As pastas de cimento comerciais devem atender aos seguintes requisitos (CAMPOS *et al.*, 2002; DOWELL SCHLUMBERGER, 1984):

- Ser de fácil mistura e bombeio;
- Ser ambientalmente aceitável;
- Apresentar massa específica entre os limites de pressão de poro e de fratura;
- Apresentar boas propriedades reológicas;
- Ter boa aderência a formação e ao revestimento;
- Possuir baixa permeabilidade;
- Ter baixa perda de fluido;
- Ser estável termicamente;
- Possuir rápido desenvolvimento de resistência compressiva após completo deslocamento.

2.5.4 Aditivos de cimentação

Para se obter uma pasta de cimento com propriedades adequadas que atendam às exigências da operação de cimentação, foram desenvolvidos aditivos químicos (sólidos e líquidos) com diversas finalidades específicas. Dentre eles, temos: agentes antiespumantes, extenedores, agentes controladores de perda de circulação, retardadores, aditivo de controle de perda de fluido, dispersantes, agentes de peso e aceleradores. Este último é o responsável pela aceleração da cinética de hidratação do cimento, também sendo utilizado para aumentar a resistência compressiva inicial ou combater efeitos de dispersantes e/ou agentes controladores de filtrado.

2.5.5 Cimento Portland destinado à cimentação de poços

Segundo a ABNT NBR 9831 (ABNT, 2020), o cimento Portland para cimentação de poços é classificado como: ligante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland e uma ou mais formas de sulfato de cálcio, constituído, em sua maior parte, por silicatos de cálcio hidráulicos e que apresenta características especiais para uso em poços de petróleo assim como produzido.

Seus principais constituintes são materiais calcários e materiais argilosos que contém alumina, sílica e óxido de ferro. Usualmente, a concentração dos seus óxidos se

encontra entre as seguintes faixas: CaO – 60 a 70 %, SiO₂ – 18 a 22 %, Al₂O₃ – 4 a 6 %, Fe₂O₃ – 2 a 4 % (NELSON & GUILLOT, 2006). A Tabela 3 apresenta os principais componentes do clínquer com suas concentrações. Outros compostos como cal livre, sulfatos alcalinos e periclásio também são encontrados, porém em menor concentração (abaixo de 5 %).

Tabela 3: Principais componentes do clínquer

Composição do óxido	Notação	Nome do composto	Concentração (% massa)
3CaO·SiO ₂	C ₃ S	Silicato tricálcico (Alita)	55 - 65
2CaO·SiO ₂	C ₂ S	Silicato bicálcico (Belita)	15 - 25
3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	Aluminato tricálcico (Aluminato)	8 - 14
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	Ferro-aluminato tetracálcico (Ferrita)	8 - 12

(Fonte: Adaptado de NELSON & GUILLOT, 2006)

As principais características destes constituintes são descritas a seguir por CAMPOS *et al.* (2002):

- Silicato tricálcico (C₃S) – composto de maior concentração e importância neste cimento. Ele é responsável pela resistência inicial do cimento e possui a segunda maior velocidade de hidratação entre os demais constituintes;
- Silicato bicálcico (C₂S) – composto responsável pela resistência final do cimento e possui a menor velocidade de hidratação;
- Aluminato tricálcico (C₃A) – composto de maior velocidade de hidratação e responsável pela resistência a sulfatos;
- Ferro-aluminato tetracálcico (C₄AF) – composto de baixa contribuição para o desenvolvimento de resistência do cimento, responsável pela rápida liberação de calor e possui hidratação semelhante ao do C₃A, com velocidade mais lenta.

A norma ABNT NBR 9831 (ABNT, 2020) define que o cimento Portland destinado a cimentação de poços petrolíferos é dividido em quatro classes: classe G de alta resistência a sulfatos (ARS), classe especial de moderada resistência a sulfatos (MRS), para alta temperatura e para baixa temperatura. Ainda menciona que a única adição permitida para a produção de cimento é a de sulfato de cálcio durante a moagem do clínquer.

2.5.6 Hidratação do cimento

A hidratação do cimento Portland é descrita por HEWLETT & LISKA (2019) como uma série de reações entre água, sulfato de cálcio e os minerais do clínquer de forma simultânea e sucessiva a diferentes taxas e influências entre eles. Seu processo é regido inicialmente pela taxa de dissolução do sulfato de cálcio e do clínquer, seguido pela taxa de nucleação e crescimento dos cristais dos hidratos formados e por fim, pela taxa de difusão entre a água e os íons dissolvidos. A cinética de hidratação é influenciada por diversos fatores, sendo dois deles, a temperatura de hidratação e a presença de aditivos químicos na mistura.

Conforme mencionado anteriormente, os silicatos (C_3S e C_2S) são os mais abundantes na composição do cimento, podendo chegar até mais de 80 %, sendo o primeiro, o constituinte principal (aproximadamente 68 %). Os produtos de hidratação gerados por eles são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio cristalino (CH), também conhecido como portlandita, ilustrado na Figura 15.

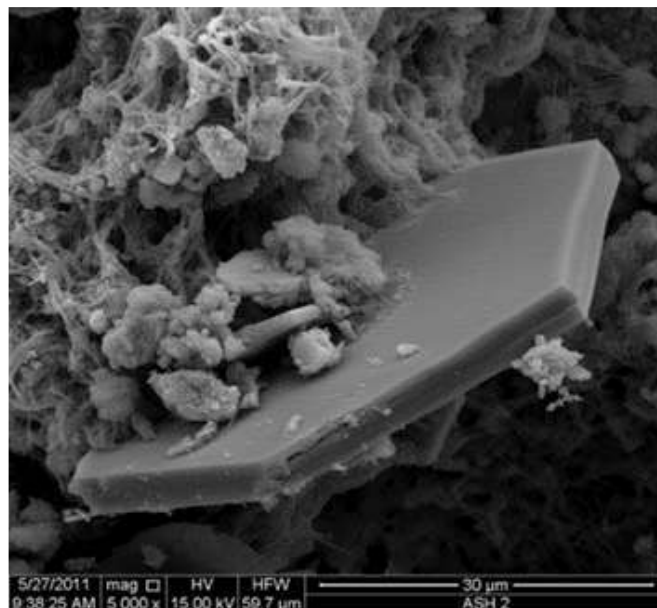


Figura 15: Micrografia da portlandita em forma hexagonal

(Fonte: FRANUS *et al.*, 2015)

As suas reações de hidratação são descritas nas Equações 2.3 e 2.4.



Fatores como temperatura, envelhecimento, presença de aditivos e concentração de cálcio na fase aquosa influenciam a relação C:H e H:S. Por este motivo, sua estequiometria pode ser variável, sendo então representado como “C-S-H”. Este produto é o grande responsável pela resistência do cimento endurecido (HEWLETT & LISKA, 2019). O hidróxido de cálcio, presente entre 15 e 20 % do cimento hidratado, possui estrutura cristalina bem definida, em forma de placas hexagonais.

Dentre os aluminatos, o C_3A é o mais reativo nos primeiros momentos de hidratação, possuindo grande influência nas propriedades reológicas e no desenvolvimento inicial de resistência do cimento endurecido. Por este motivo, cerca de 3 a 5 % de gesso ($C\bar{S}H_2$) é adicionado ao clínquer para controlar a velocidade de reação desta fase. Logo no início da reação de hidratação, o trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt), conhecido como etringita, ilustrado na Figura 16, é formado conforme exposto na Equação 2.5.

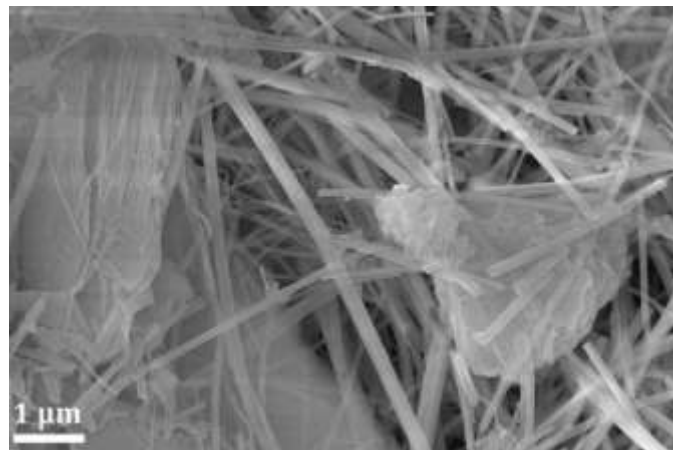
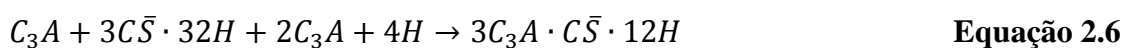


Figura 16: Micrografia dos cristais de etringita por microscopia eletrônica

(Fonte: GHAZANLOU *et al.*, 2020)



Durante o processo de hidratação, o consumo do gesso ocorre até o seu esgotamento, acarretando em uma grande queda da concentração de íons sulfato, tornando a etringita instável, sendo em seguida convertida em monossulfoaluminato de cálcio (AFm), conforme exposto na Equação 2.6.



A hidratação do ferro-aluminato tetracálcico é muito similar à do aluminato tricálcico. Na presença de gesso, sua taxa de reação é alta, gerando AFt, que eventualmente se converte a AFm. Uma diferença entre estes processos é o fato da taxa de hidratação do C₄AF ser inversamente proporcional a concentração de ferro.

2.5.6.1 Mecanismo de hidratação

Uma vez que a hidratação do cimento é um processo exotérmico, as taxas de reação de hidratação podem ser monitoradas por meio do calor liberado durante o tempo, como pode ser observado na Figura 17.

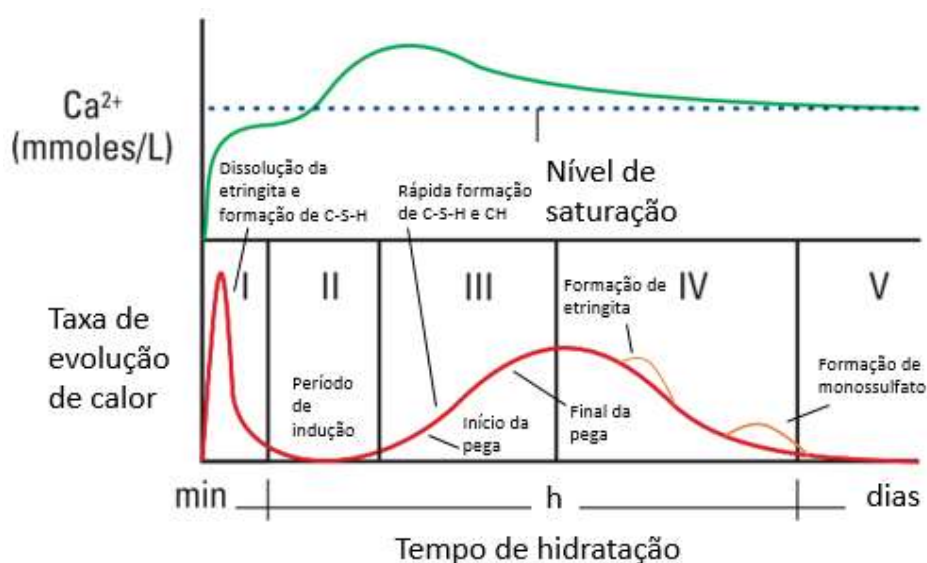


Figura 17: Taxa de evolução de calor e concentração de íons cálcio durante a hidratação do cimento Portland

(Fonte: Adaptado de NELSON & GUILLOT, 2006)

O processo de hidratação é comumente dividido em 5 estágios (I – V) que serão brevemente descritos a seguir:

- Estágio I – Período de dissolução inicial

Este período inicia imediatamente após o contato do cimento com a água, no qual ocorre a rápida dissolução das espécies iônicas na fase líquida e a formação de fases hidratadas, resultando em uma grande exoterma observada no início do gráfico da Figura 17. Em poucos segundos, os álcalis se dissolvem completamente, liberando íons K⁺, Na⁺ e SO₄²⁻. O sulfato de cálcio também se dissolve até a sua saturação, liberando Ca²⁺ e SO₄²⁻. Como a dissolução do C₃S é mais rápida do que a difusão dos produtos de reação, o meio se torna

supersaturado e uma camada da fase C-S-H precipita e se deposita na superfície do cimento. Também é observado um aumento na concentração de íons Ca^{2+} e OH^- na fase líquida. Os íons de silicatos nesta etapa apresentam uma concentração que soma de 2 a 10 %.

O C_2S reage neste período contribuindo na formação da fase C-S-H e liberação de íons Ca^{2+} e OH^- na fase líquida, porém em uma fração muito menor, já que sua reação só é significativa após cerca de 10 dias. Por sua vez, cerca de 5 a 25 % do C_3A dissolve e reage com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , formando AFt que precipita na superfície do cimento. A concentração de Al^{3+} permanece muito baixa e o C_4AF reage de forma similar ao aluminato (HEWLETT & LISKA, 2019; NELSON & GUILLOT, 2006; SCRIVENER *et al.*, 2015).

- Estágio II – Período de indução (ou dormência)

Este período tem duração de poucas horas após o período de dissolução inicial. Nele, há uma grande redução na taxa de hidratação de todos os minerais do clínquer, diminuindo conseqüentemente a taxa de liberação de calor. A fase C-S-H continua precipitando lentamente e a concentração dos íons Ca^{2+} e OH^- continua aumentando. A precipitação do hidróxido de cálcio não acontece neste período e sua concentração em solução aumenta até atingir o ponto crítico de supersaturação. A concentração de hidróxido de sódio atinge o seu pico máximo e começa a decair. A concentração de SO_4^{2-} permanece constante pois a fração consumida para a formação da etringita é repostada pela dissolução do sulfato de cálcio.

O mecanismo principal que controla a cinética deste estágio até o seu fim é a sub-saturação das camadas superficiais hidratadas pela umidade do ambiente (SCRIVENER *et al.*, 2015). Existem algumas teorias a respeito do retorno das reações principais, que marcam o término deste estágio, entre elas temos: teoria da camada impermeável de hidratos, teoria da dupla camada elétrica, teoria da nucleação do hidróxido de cálcio, e teoria da nucleação do C-S-H. Acredita-se que esta última seja a mais indicada, porém todas se complementam (HEWLETT & LISKA, 2019; NELSON & GUILLOT, 2006).

- Estágio III – Período de aceleração

Neste período ocorre a aceleração da hidratação, controlada pela nucleação e crescimento dos produtos de hidratação. A taxa de reação neste estágio é proporcional à superfície da fase de crescimento, que aumenta inicialmente. O segundo estágio de formação da fase C-S-H ocorre devido ao aumento da taxa de hidratação do C₃S. As agulhas de C-S-H são nucleadas na superfície dos grãos, até sua completa cobertura, tendo seu crescimento orientado para o exterior. A portlandita precipita e inicia a redução de íons Ca²⁺.

O sulfato de cálcio presente entre os grãos do cimento é completamente dissolvido. Devido a formação de etringita e a adsorção de íons SO₄²⁻ pela superfície do C-S-H formado, sua concentração na fase líquida diminui, aumentando a taxa de dissolução até a restituição dos íons na solução (HEWLETT & LISKA, 2019; SCRIVENER & NONAT, 2011; SCRIVENER *et al.*, 2015).

- Estágio IV – Período de pós-aceleração

Neste período a taxa de hidratação decai, devido a diminuição da área superficial livre da fase C-S-H e redução da porosidade do material. Em taxas de reação típicas, partículas abaixo de 1 µm são consumidas em aproximadamente 10 h, fazendo com que o consumo de partículas desta magnitude tenha maior efeito na diminuição da taxa de hidratação. A fase C-S-H continua sendo formada pelo C₃S e C₂S, tendo este último a sua contribuição aumentada com o tempo, reduzindo a taxa de formação de hidróxido de cálcio (HEWLETT & LISKA, 2019; SCRIVENER & NONAT, 2011). Quando a superfície dos grãos está completamente coberta pelas agulhas de C-S-H, um produto interno mais denso começa a se formar (SCRIVENER *et al.*, 2015).

Os hidratos iniciam a formação de uma rede entre os grãos, tendo início do desenvolvimento de resistência. A porosidade do sistema diminui devido a precipitação dos hidratos. Este processo, em condições ambientes, ocorre durante alguns dias (NELSON & GUILLOT, 2006).

- Estágio V – Período de hidratação desacelerada

Este período possui duração indeterminada, uma vez que a portlandita continua a crescer envolvendo os grãos hidratados de C₃S, C₂S e possivelmente C₄AF (SCRIVENER *et al.*, 2015). A hidratação é ainda mais lenta devido a

diminuição da porosidade total. A resistência é aumentada com o adensamento dos produtos hidratados (NELSON & GUILLOT, 2006). Embora os mecanismos que governam este estágio ainda não sejam bem entendidos, estudos que caracterizaram a hidratação além de 24 horas, mostraram que relação linear entre a taxa de hidratação e a razão da área superficial dos grãos com a espessura da fase C-S-H formada é a que melhor descreve este estágio (SCRIVENER & NONAT, 2011).

2.5.6.2 Efeito da temperatura

A hidratação do cimento é um processo termo-ativado, por isso é fortemente afetada pela temperatura. Ela pode alterar a sua taxa, além da natureza, morfologia e estabilidade dos produtos de hidratação. Elevadas temperaturas aceleram os estágios I, II e III, promovendo uma hidratação mais rápida, porém comprometem a resistência última, referente a idades mais avançadas, devido ao adensamento da camada da fase de C-S-H na superfície dos grãos de C₃S, dificultando sua total hidratação.

Em temperaturas até 50°C, não são observadas mudanças nos produtos de hidratação, entretanto a temperaturas maiores, a fase C-S-H altera a sua microestrutura e morfologia para uma mais fibrosa e com alto grau de polimerização de silicatos. Em temperaturas maiores, a razão CaO/SiO₂ sofre um leve aumento, enquanto a razão H₂O/SiO₂ sofre uma redução. Acima de 110 °C, a fase C-S-H deixa de ser estável e hidratos de silicato de cálcio cristalino começam a ser formados.

Na fase aluminato, elevadas temperaturas aceleram a conversão de hidratos de aluminatos hexagonais à forma cúbica. Acima de 80 °C a forma cúbica é formada diretamente. A etringita deixa de ser estável acima de 70 °C, se decompondo em monossulfoaluminato de cálcio e gesso. Em temperatura próxima de 100 °C, a concentração de AFm reduz drasticamente, podendo até desaparecer devido ao aumento das ligações dos íons sulfato e alumínio com a fase C-S-H (HEWLETT & LISKA, 2019; NELSON & GUILLOT, 2006).

Desde que conhecidos os valores de calor específico do cimento e agregados, das proporções de mistura, e dados isotérmicos do calor de hidratação, é possível calcular a taxa de hidratação do cimento pela equação de Arrhenius, exposta na Equação 2.7.

$$K = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad \text{Equação 2.7}$$

Onde:

K – Constante de taxa de hidratação específica;

A – Constante;

Ea – Energia de ativação para hidratação em quilo-joules por mol (kJ/mol);

R – Constante molar dos gases (8,314510 J/K.mol);

T – Temperatura absoluta em Kelvin (K).

Como a reação de hidratação não pode ser assumida como única, a energia de ativação é calculada para cada incremento de calor durante a hidratação, portanto a taxa de elevação de temperatura é dependente tanto da temperatura no qual o cimento está hidratando, quanto da energia de ativação associada a esta temperatura de hidratação (HEWLETT & LISKA, 2019).

O trabalho de SARGAM & WANG (2021) observou as alterações nas curvas de calorimetria isotérmica de pastas de cimento curadas nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C. Com o aumento de temperatura foi observado uma redução no período de indução, sugerindo uma rápida pega da pasta em temperaturas maiores. Os autores também observaram que os estágios III e IV foram deslocados para a esquerda, junto com a elevação do fluxo de calor, o que sugere uma aceleração no tempo de hidratação e um alto grau de hidratação no estágio inicial (primeiras 24 h).

Os mesmos autores também estudaram a combinação do efeito de adição de nanopartículas em diferentes teores 0; 0,5 e 5,0 % por massa de cimento (BWOC – do inglês, *by weight of cement*) com o aumento de temperatura, constatando que o aumento dos teores teve maior efeito em pastas com menor temperatura de cura. Este fenômeno pode ser explicado pela hipótese de nucleação e crescimento do C-S-H, no qual em pasta pura, a aceleração da hidratação ocorre devido ao aumento de temperatura, pois a dissolução da fase anidra e precipitação da fase hidratada ocorre mais rapidamente em temperatura elevadas. Com a adição de nanopartículas, surgem novos pontos focais para a etapa de nucleação (que ocorre mais rapidamente em baixa temperatura), acelerando o processo de hidratação da pasta, mesmo que sujeita à baixa temperatura de cura.

O estudo de PEDROSA *et al.* (2020) também observou a variação nas curvas de calorimetria isotérmica para pastas de cimento Portland com adições de sementes de C-S-H (0,5; 2,0 e 5,0 % BWOC) nas temperaturas de cura de 25, 40 e 60 °C. Conforme ilustrado na Figura 18, os autores observaram que com o aumento de temperatura e adição das sementes de C-S-H foi possível notar a aceleração da reação de hidratação, observando um deslocamento do pico principal de hidratação para a esquerda, o que

comprova uma das relações da hidratação da pasta cimento com a variação de temperatura.

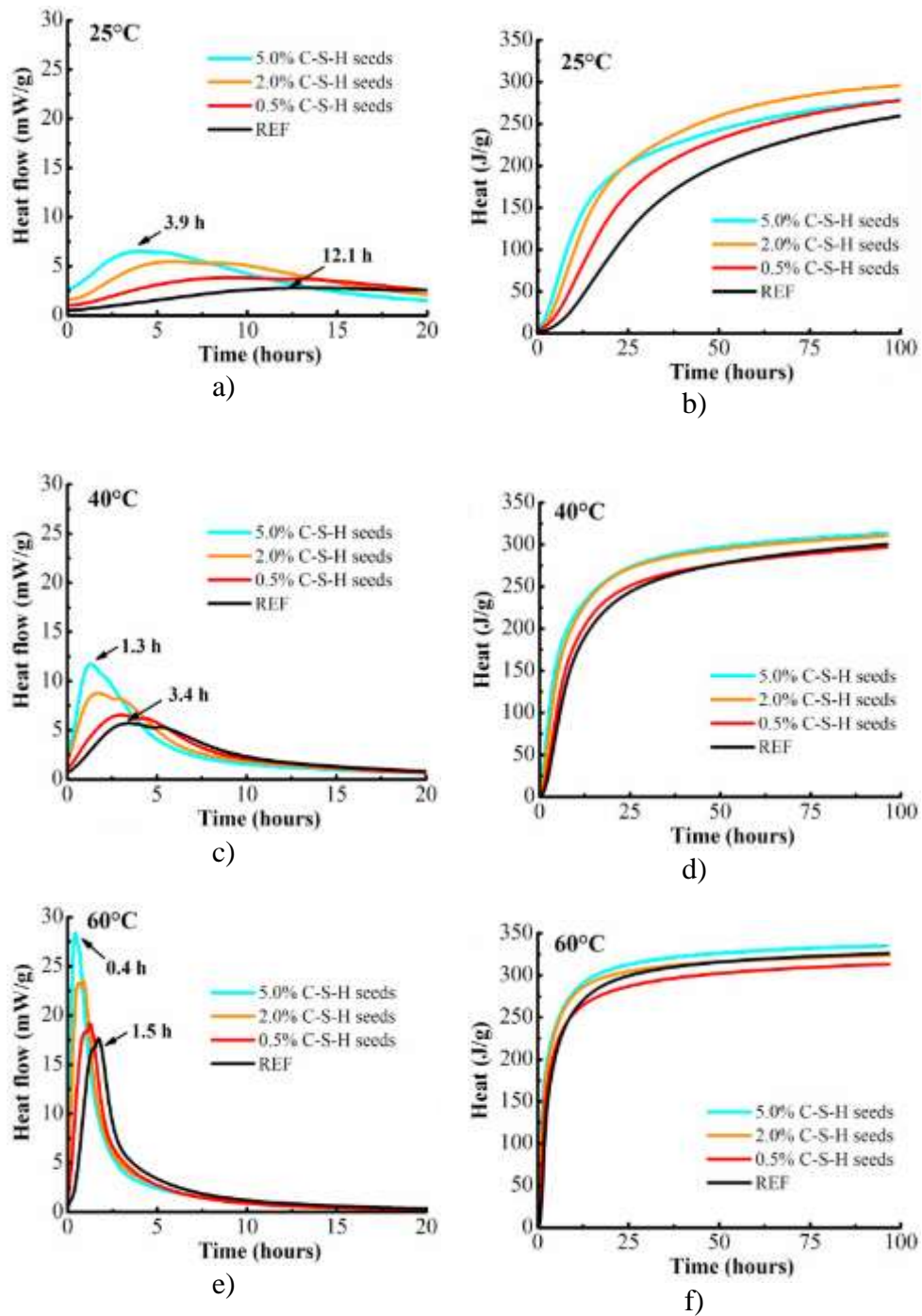


Figura 18: Curva de fluxo de calor e calor acumulado para pastas de cimento Portland misturadas com sementes de C-S-H e curadas nas temperaturas a,b) 25 °C, c,d) 40 °C, e,f) 60 °C

(Fonte: PEDROSA *et al.*, 2020)

O trabalho de LOTHENBACH *et al.* (2007) estudou o efeito da temperatura na microestrutura e produtos de hidratação de pastas de cimento Portland. Eles observaram que altas temperaturas de cura aceleram a hidratação da pasta, gerando um alto desenvolvimento antecipado de resistência, porém comprometendo a resistência em idades mais avançadas. Isto ocorre devido o fato da temperatura acelerar o processo de hidratação, causando uma rápida precipitação dos produtos de hidratação (responsáveis pela resistência inicial). Esta rápida precipitação dos produtos de hidratação ao redor do clinker gera uma matriz heterogênea, que compromete a resistência final. Em baixas temperaturas, o processo de hidratação ocorre de forma mais lenta, o que permite uma formação de produtos de hidratação de forma mais controlada, gerando uma matriz mais homogênea e menos porosa.

Os autores também observaram que pastas curadas entre 5 e 30 °C não apresentaram diferenças significativas entre os produtos hidratados gerados, entretanto, a 40 °C foi observado menor concentração de AFt e a 50 °C foi observado a presença de AFm, com redução da concentração de AFt.

2.6 Efeitos da interação entre as micropartículas e nanopartículas de óxido de ferro com a matriz do cimento

A seguir serão descritas a influência da adição das micropartículas e nanopartículas na matriz do cimento e seus efeitos no estado fresco e endurecido encontrados na literatura.

2.6.1 Interação nanopartículas – matriz do cimento

Diversas pesquisas relacionadas aos fenômenos que regem a interação das nanopartículas de ferro com a matriz do cimento foram realizadas desde o final do século XX até os dias atuais, tendo como a teoria mais difundida, a nucleação e seu efeito fíler, melhorando a ligação entre agregado e matriz do cimento, reduzindo a porosidade, aumentando a densidade do compósito e melhorando a microestrutura (KHOSHAKHLAGH *et al.*, 2012).

O processo de nucleação, ilustrado na Figura 19, foi descrito por LI *et al.* (2007):

Suponha que as nanopartículas estão uniformemente dispersas e que cada partícula está contida em um cubo padrão, de forma que a distância entre elas possa ser especificada.

Depois do início da hidratação, os produtos de hidratos difundem e envolvem as nanopartículas como núcleo. Se o conteúdo das nanopartículas e a distância entre elas forem apropriados, a cristalização será controlada, tornando um estado adequado através da restrição do crescimento de cristal de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Além disso, as nanopartículas localizadas na pasta de cimento como núcleo podem promover ainda mais a hidratação do cimento devido à sua alta reatividade. Isto faz a matriz do cimento mais homogênea e compacta.

Adicionalmente, elas podem atuar como fíler, para melhorar a densidade do concreto, o que leva a uma significativa redução de sua porosidade. (p.1300).

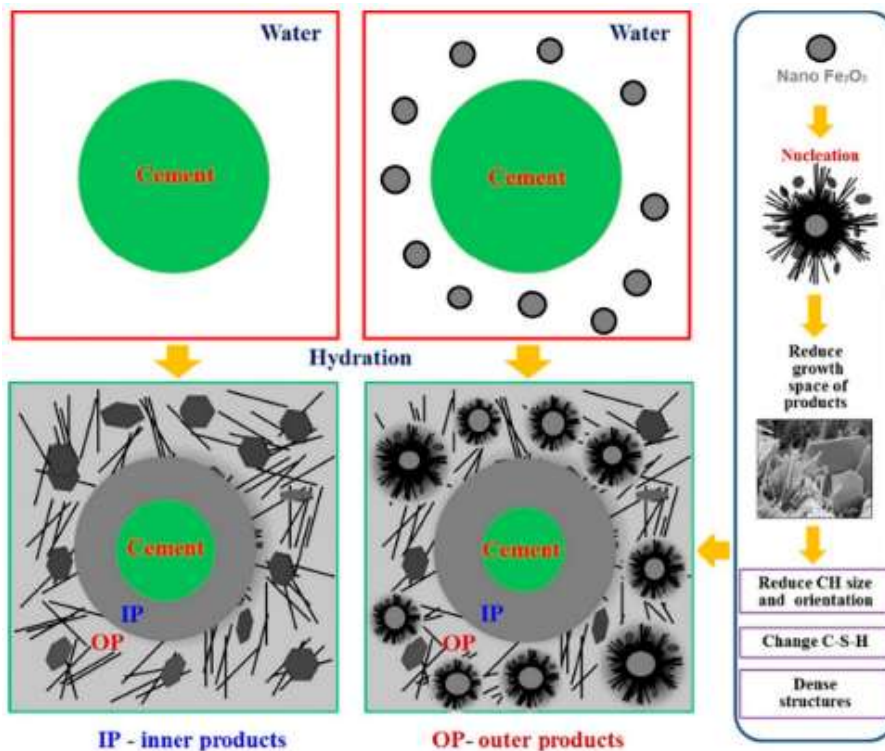


Figura 19: Modelo de hidratação sob efeito das nanopartículas no crescimento dos produtos de hidratação

(Fonte: HORSZCZARUK, 2019)

Nos cimentos Portland, o ferro, proveniente das MNE, pode substituir o alumínio na estrutura da etringita, gerando o trissulfato de aluminoferrita. Esta substituição do alumínio pelo ferro elimina a geração de tensões internas, e consequentemente de fissuras no material, uma vez que o alumínio é o responsável pela expansibilidade da AFt. O trissulfato de aluminoferrita, conhecido como Fe-tringita (Fe-AFt), pode acumular nos espaços vazios, contribuindo para o efeito fíler, reduzindo a porosidade do cimento e gerando uma microestrutura densa e mais homogênea. A diferenciação entre as fases de ferro e alumínio não podem ser observadas por difração de raios X, pois seus picos se encontram na mesma região. Sua distinção pode ser viável através da

comparação de caracterização eletroquímica e físico-química entre amostra de referência e com adição de nanopartículas (BRAGANÇA *et al.*, 2016; NELSON & GUILLOT, 2006).

O mesmo efeito de substituição pelo ferro pode ser observado na estrutura do monossulfoaluminato de cálcio, gerando um o composto conhecido como monossulfato de aluminoferrita (NELSON & GUILLOT, 2006).

O estudo de AMIN *et al.* (2013), observou as análises de DRX de pastas de cimento relação água:cimento de 0,30 nomeadas por A0, A1 e A3, com adição de de nanopartículas de Fe_3O_4 nas concentrações 0, 0,05 e 0,30 % por massa de cimento, respectivamente, nas idades de 1, 7 e 28 dias. Eles observaram a formação de Ilavita (outro nome da Fe-etringita) nas pastas contendo adição de nanopartículas. Também foram observadas notáveis reduções das fases não hidratadas (C_3S e $\beta\text{-C}_2\text{S}$) em pastas com maiores teores de nanopartículas em idades mais avançadas, conforme ilustrado na Figura 20.

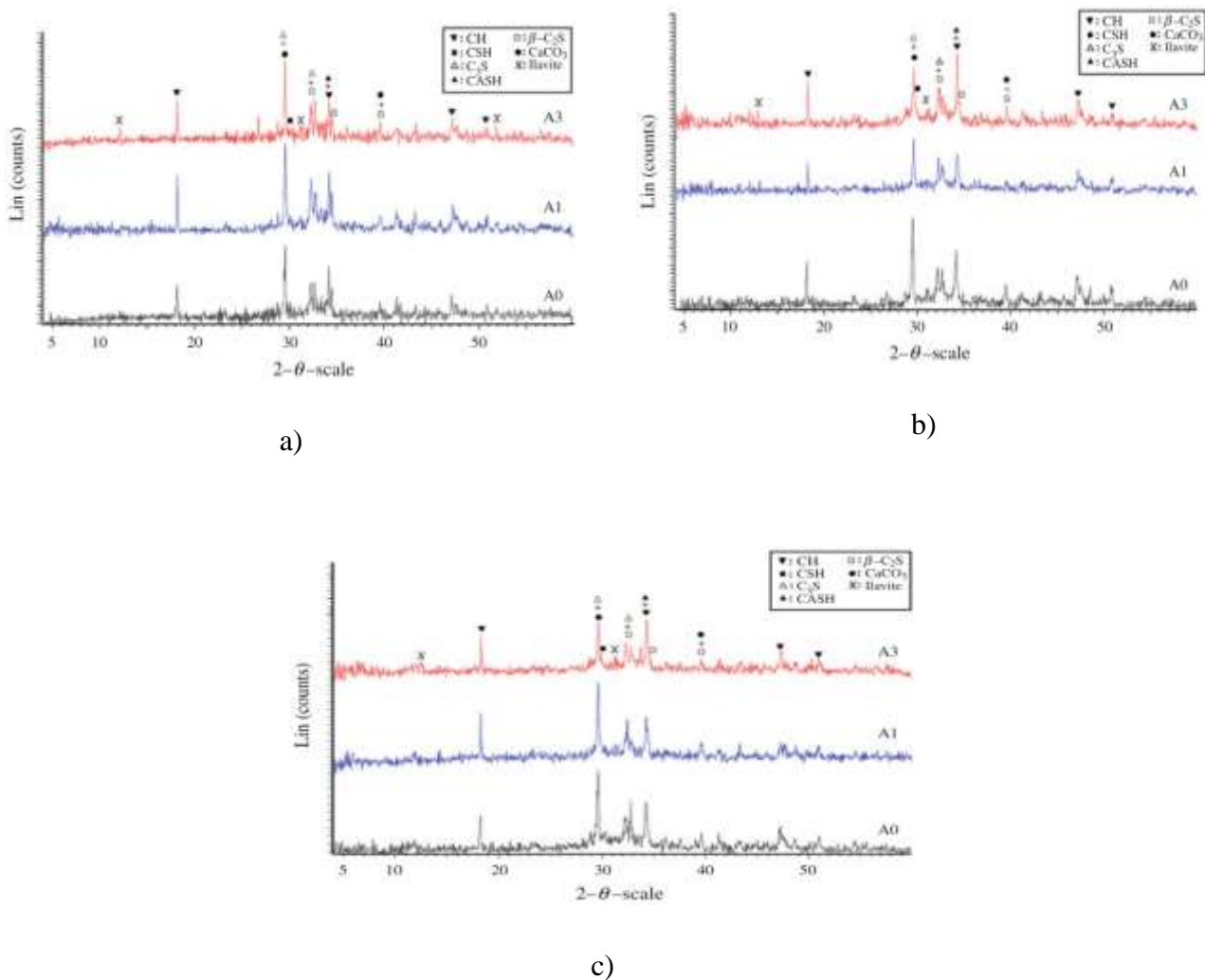


Figura 20: Difratoograma das pastas A0, A1 e A3 em a) 1 dia, b) 7 dias e c) 28 dias de hidratação

(Fonte: AMIN *et al.*, 2013)

2.6.2 Efeito nas propriedades da matriz de cimento no estado fresco e endurecido

A incorporação de aditivos em uma pasta de cimento, se dá objetivando a modificação de suas propriedades, no estado fresco e endurecido, para a adequação ao uso pretendido, e com isso também, a manifestação de efeitos secundários. O mesmo é esperado com a adição de nanomateriais.

O trabalho de CARITEY *et al.* (2013) estudou o efeito da adição de diferentes agentes de peso, incluindo hematita em estado fino (5 μm), médio (32 μm) e grosso (395 μm) na cura de pastas de cimento a alta temperatura (302 °C). Foi observado que a pasta que

continha hematita em seu estado grosso e médio teve uma pequena queda na resistência compressiva a partir de 8 dias e apresentou permeabilidade de 0,011 mD, enquanto a pasta que continha hematita em seu estado médio e fino apresentou uma queda na resistência bem mais brusca a partir de 6 dias e permeabilidade de 0,15 mD. As diferenças de resultados foram atribuídas a área superficial específica das diferentes hematitas, tornando a fina mais reativa.

A pesquisa de AHMED *et al.* (2020) comparou algumas propriedades de pastas de cimento de 2,16 g/cm³ (18 lb/gal) com adição de hematita, barita e ilmenita. Para a pasta com hematita, foi observado um incremento na viscosidade plástica e redução no limite de escoamento. Também foi avaliada a perda de fluido, obtendo 80 ml em 30 min, o que está muito próximo do limite de 100 ml aceito na indústria. Com relação ao ensaio de migração de gás, a pasta com hematita teve o melhor comportamento, atingindo o volume máximo de 128 cm³ em 24 min. Por fim, a pasta com hematita apresentou módulo de elasticidade 33,43 GPa e razão de Poisson de 0,236. A pesquisa tinha caráter apenas para servir como guia para selecionar o melhor agente de peso para cada finalidade, indicando a hematita para poços com risco de gás devido a sua baixa permeabilidade.

A pesquisa realizada por VIPULANANDAN *et al.* (2015), comprovou que pastas de cimento combinadas com nanopartículas de ferro, elevam a sua viscosidade e tensão de escoamento, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4: Tensão de escoamento de pastas de cimento por temperatura e adição de nanopartículas

Adição de nanopartículas de óxido de ferro (%)	Temperatura (°C)	Limite de escoamento (Pa)
0,0	25	21,3
	85	40,2
0,5	25	30,1
	85	45,4
1,0	25	33,3
	85	47,2

(Fonte: Adaptado de VIPULANANDAN *et al.* 2015)

Outro método para verificar a trabalhabilidade de uma pasta de cimento é através do *slump test*. Neste teste, é observada o diferencial de altura e consistência de um cone

após o seu desmolde com pasta fresca. NAZARI *et al.* (2010), realizaram *slump test* para uma pasta de referência e com adição de 0,5 a 2.0 % (N1 a N4) por peso de nanopartículas de Fe₂O₃. Os resultados exibidos na Figura 21 comprovaram a redução da sua trabalhabilidade com o acréscimo das nanopartículas.

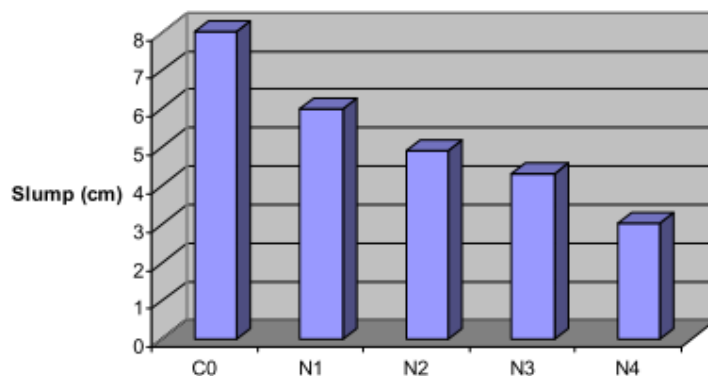


Figura 21: Resultado de medição de trabalhabilidade de pasta de cimento com adições de nanopartículas pelo método do *slump test*

(Fonte: NAZARI *et al.*, 2010)

Entretanto, a pesquisa realizada por SIKORA *et al.* (2016), relata que a adição de nanopartícula magnética de 1 a 5 % por massa de cimento (N1 a N5) não influencia na consistência das pastas de cimento, não alterando assim a sua trabalhabilidade no estado fresco. Sua consistência foi medida pelo teste de fluxo em mesa, com resultados apresentados na Figura 22, resultando diâmetros médios semelhantes ao da pasta de referência.

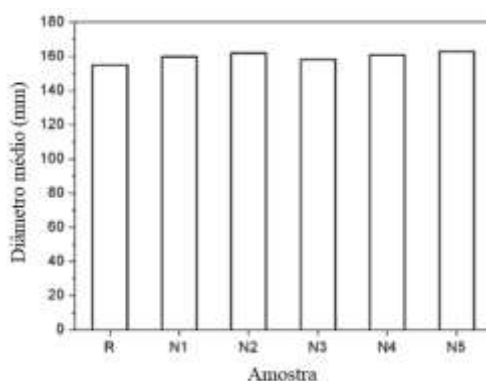


Figura 22: Resultado de consistência de pasta de cimento com adições de nanopartículas pelo método do fluxo em mesa

(Fonte: SIKORA *et al.*, 2016)

OLIVEIRA *et al.* (2020) visualizaram alterações nos cristais de portlandita, nas quais as partículas esféricas de nanomagnetita se aderiam aos cristais hexagonais de portlandita, gerando um composto mais estável e sem morfologia definida, como ilustrado na Figura 23.

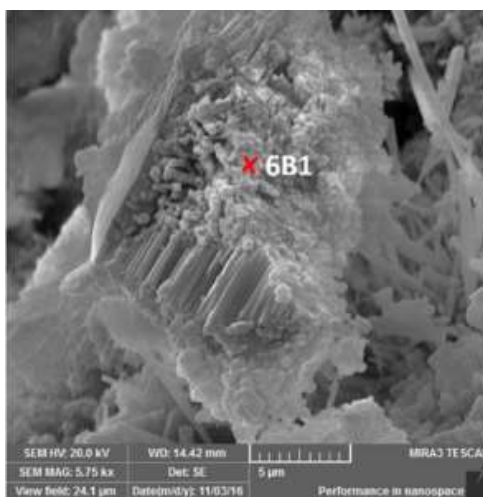


Figura 23: Micrografia de pasta de cimento contendo pirita e 0,5 % nanomagnetita após 90 dias de cura

(Fonte: OLIVEIRA *et al.* 2020)

YAZDI *et al.* (2011), também observaram que a adição de diferentes concentrações de nanopartículas pode influenciar na microestrutura da matriz de cimento. Para isso, foram capturadas imagens de microscopia eletrônica de uma pasta de cimento de referência e com a adição nas concentrações de 1, 3 e 5 % conforme ilustrado na Figura 24. É possível visualizar que com o aumento da concentração de adição de nanopartículas, a microestrutura fica mais homogênea, atingindo um ponto de adição limite, onde começam a surgir fissuras na microestrutura.

Este fenômeno ocorre devido à alta reatividade das nanopartículas. O processo de difusão ocorre afastado do grão de cimento, resultando em um maior consumo do mesmo devido à área superficial livre e conseqüentemente gerando uma microestrutura mais homogênea. Com o excesso de nanopartículas, os produtos de hidratos são difundidos sem a uniformidade de distanciamento entre os pontos de nucleação, fazendo com que os cristais colidam entre si, resultando na formação de fissuras na microestrutura.

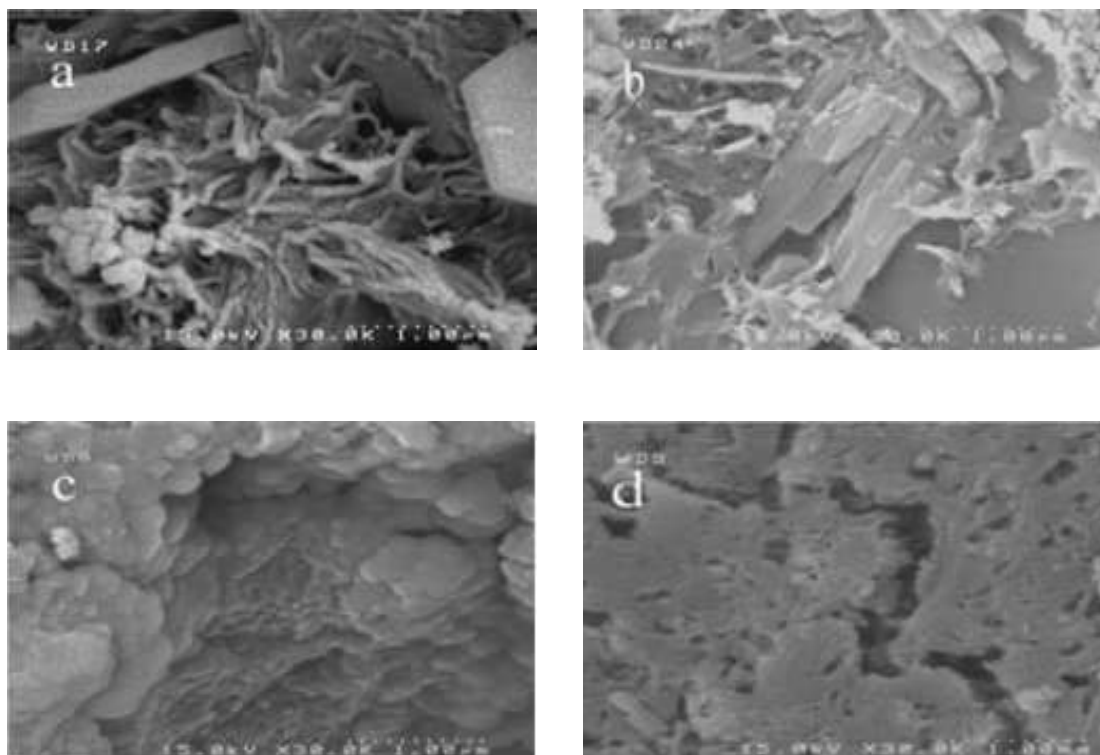


Figura 24: Microestrutura da matriz de C-S-H do cimento: a) Referência; b) 1 %; c) 3 % e d) 5 % de adição de nanopartículas

(Fonte: YAZDI *et al.* 2011)

Os mesmos pesquisadores também observaram o adensamento da microestrutura, com a redução dos cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e efeito fíler das nanopartículas nos espaços vazios da matriz de referência, implicando em um aumento da resistência compressiva e à tração até a adição de 3 %, conforme apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resistência compressiva e à tração de pasta de referência e com adições de 1, 3 e 5 % de nanopartículas de óxido de ferro

Amostra	Resistência compressiva (MPa)	Resistência à tração (MPa)
CO	11,96	1,51
1NF	18,17	2,03
3NF	20,81	2,25
5NF	10,08	1,25

(Fonte: Adaptado de YAZDI *et al.* 2011)

O efeito fíler também foi comprovado por SIKORA *et al.* (2016), ao comparar a porosidade medida em um porosímetro de mercúrio, obtendo os dados da Tabela 6.

Tabela 6: Resultados de porosimetria ao mercúrio de pastas curadas de referência e com adições de 1, 3 e 5 % de nanopartículas de óxido de ferro

Amostra	Porosidade (%)	Média do raio dos poros (nm)	Mediana do raio dos poros (nm)
CO	25,32 ± 1,4	18,4 ± 2,1	26,6
1NF	24,98 ± 2,0	18,2 ± 2,2	26,5
3NF	23,78 ± 1,4	16,5 ± 1,7	21,8
5NF	23,89 ± 1,5	16,1 ± 1,8	20,6

(Fonte: SIKORA *et al.*, 2016)

O estudo de RITCHIE *et al.* (2019), concluiu que a adição de nanopartículas de magnetita nas concentrações de 1, 3 e 5 % BWOC aumentaram as resistências à tração e de cisalhamento da adesão da pasta ao *casing*, como pode ser observado na Tabela 7. Segundo os autores, estes resultados foram observados devido à redução da presença de grandes cristais de CH em pastas com adição de nanopartículas, uma vez que estes cristais possuem formas irregulares e natureza frágil, colaborando para a fraca adesão da pasta de cimento ao *casing*.

Tabela 7: Média dos resultados dos ensaios de resistência de adesão à tração e cisalhamento de pastas com adição de nanopartículas de magnetita

Amostra	Resistência de adesão ao cisalhamento (MPa)	Resistência de adesão à tração (MPa)
REFERÊNCIA	0,44 ± 0,08	0,79
1 % MAGNETITA	0,47 ± 0,05	1,12
3 % MAGNETITA	0,55 ± 0,12	0,98
5 % MAGNETITA	0,71 ± 0,14	Falha de tração

(Fonte: adaptado de RITCHIE *et al.*, 2019)

OLIVEIRA *et al.* (2020) realizaram ensaio de resistência à tração por compressão diametral em amostras de referência, com adição de pirita (16 % BWOC) e nanomagnetita (0,5 e 1,0 % BWOC), curadas em 7, 28 e 90 dias, observando um incremento maior na pasta com 1,0 % de nanomagnetita, mesmo após a adição de pirita, indicando que a nanomagnetita possui grande potencial de mitigar os efeitos de ataque a sulfato, conforme ilustrado na Figura 25.

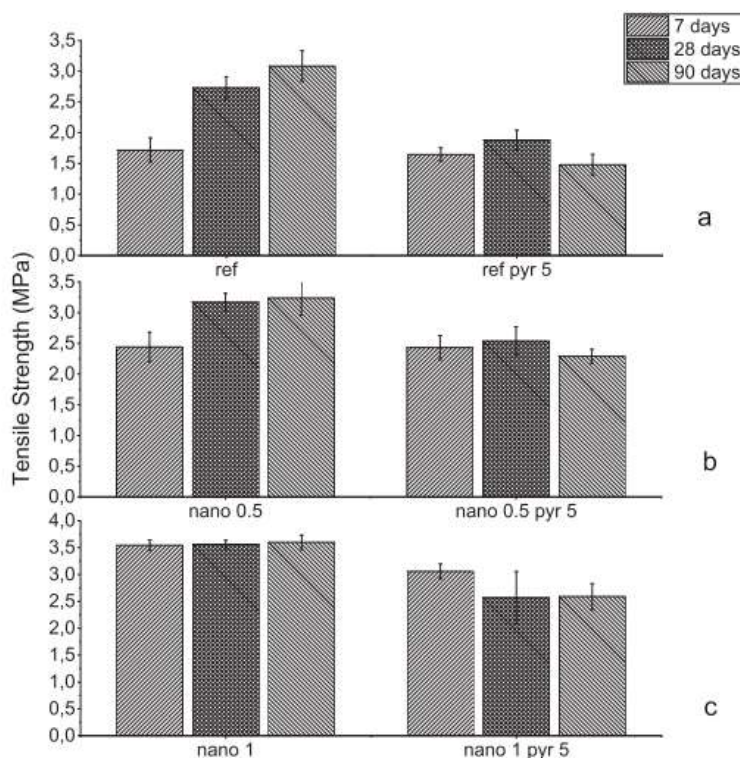


Figura 25: Resistência à tração média de pastas de cimento curadas a 7, 28 e 90 dias, a) referência, b) 0,5 % e c) 1,0 % de nanomagnetita

(Fonte: OLIVEIRA *et al.* 2020)

O estudo de GHAZANLOU *et al.* (2020) abordou de forma sistemática a influência de adição de nanomagnetita em pasta de cimento, sendo primeiramente realizado um estudo com adição de 0,20 % BWOC de nanomagnetita, variando o tamanho da partícula em quatro frações de F1 a F4 (20-40 nm, 80-100 nm, 250-300 nm e 1-2 μm), e posteriormente, um estudo variando a concentração em seis teores (0,10 %, 0,15 %, 0,20 %, 0,25 %, 0,30 % e 0,35 %) com a partícula de melhor desempenho na etapa anterior. Foram realizados ensaios de resistência compressiva e à tração, cálculo de módulo de elasticidade, velocidade de pulso ultrassônico, porosidade, resistividade elétrica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

O estudo de resistência compressiva da primeira etapa, ilustrado na Figura 26, indicou que quanto menor o tamanho da partícula, maior será o incremento da resistência compressiva em relação à pasta de referência. Resultados similares foram obtidos para o ensaio de resistência à tração.

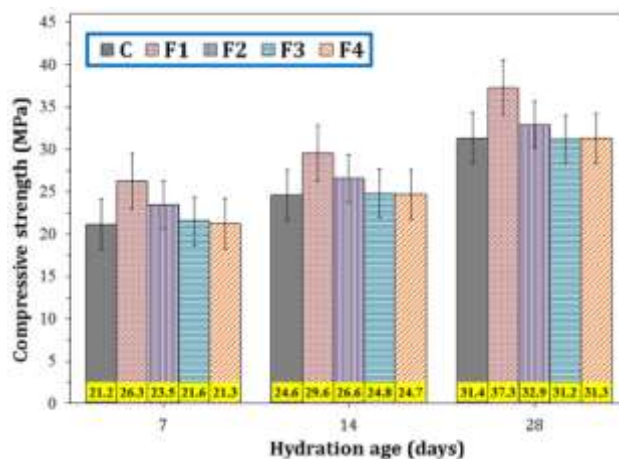


Figura 26: Resistência compressiva de pastas de cimento contendo 0,20 % BWOC de magnetita em diferentes tamanhos e curadas em 7, 14 e 28 dias

(Fonte: GHAZANLOU *et al.* 2020)

O módulo de elasticidade obtido foi semelhante em todas as pastas, por volta de 25 GPa. A velocidade de pulso ultrassônico revelou que pastas com magnetita de menor tamanho obtiveram maiores velocidades de pulso, resultado do efeito fíler dessas partículas. A porosidade apresentou redução acentuada na pasta contendo partículas de menor tamanho, também resultante do efeito fíler. A resistividade elétrica da pasta com menor tamanho de partícula também foi a que apresentou maior redução, que foi atribuído à natureza semicondutora da partícula. Com estes resultados, foi definido que a partícula com tamanho entre 20-40 nm seria utilizada para a etapa seguinte.

Para a segunda etapa, foi variada a concentração (0,15-0,35 % BWOC) e repetidos os mesmos ensaios da etapa anterior, com adição da difração de raios X e microscopia eletrônica. Foi constatado que a pasta com melhor desempenho foi a de adição de 0,25 % BWOC de nanomagnetita.

NAIR *et al.* (2015) apresentaram o uso de fluidos magnéticos com Fe_3O_4 em pasta de cimento para um controle das propriedades reológicas e direcionamento do fluxo, a fim de obter um deslocamento mais uniforme para ser aplicado em casos de casing não centralizado. Os autores também observaram a capacidade de enrijecimento do fluido de forma instantânea, com a ativação do campo magnético e a possibilidade de interação com um campo magnético externo para melhor sensoriamento de qualidade e integridade da bainha de cimento.

2.7 Conclusões da revisão da literatura

A partir da revisão da literatura observou-se que as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro apresentam grande potencial de uso para as mais diversas áreas da ciência e indústria por se tratar de um material com propriedades magnéticas, facilidade de síntese de alto rendimento, compatibilidade com outros materiais, além de ser um material não agressivo ao meio ambiente.

Muitos pesquisadores, como GHAZANLOU *et al.* (2020), HORSZCZARUK (2019), KHOSHAKHLAGH *et al.* (2012), SIKORA *et al.* (2016), VIPULANANDAN *et al.* (2015), YAZDI *et al.* (2011), entre outros, relataram em seus artigos o aumento da resistência compressiva e a tração, e a diminuição da porosidade das pastas de cimento com nanopartículas de óxido de ferro, desde que seja respeitada uma concentração limite ideal de adição, variável a cada pesquisa.

Na indústria de óleo e gás, especificamente na área de cimentação de poços, as nanopartículas de óxido de ferro vêm sendo utilizadas para a melhora da resistência compressiva e alteração de propriedades reológicas. Entretanto, ainda há uma grande lacuna em pesquisas relacionadas ao grande potencial de uso do magnetismo de nanopartículas de óxido de ferro através da indução magnética de calor em pastas de cimento.

Nesta conjuntura, é de grande importância a análise da influência da indução de calor por campo magnético alternado nas propriedades químicas, físicas, mecânicas e morfológicas em estado fresco e endurecido de pastas cimentantes com adição de diferentes teores de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.

3 Definição do problema e objetivos

Neste item serão descritos o problema da pesquisa e os objetivos gerais e específicos.

3.1 Problema de pesquisa

O cenário de cimentação de poços de petróleo em campos de lâmina d'água ultra-profunda, como o caso do pré-sal, submete a pasta de cimento a temperaturas que podem chegar a 4 °C em revestimentos condutores. Estas condições geram um WOC que pode ultrapassar 24 horas, aumentando o tempo e custo total da operação. A solução até o momento é a utilização de aditivo acelerador de pega na pasta de cimento, entretanto este tipo de aditivo inicia a sua atuação imediatamente após o contato com o cimento, sendo necessário um preciso controle para que se tenha tempo hábil para o completo bombeio e deslocamento da pasta através dos mais de 2.000 m de camada de lâmina d'água.

Com o uso da indução de calor através das propriedades magnéticas, é esperado que o processo de hidratação ocorra de forma acelerada, reduzindo o WOC, diminuindo a perda de fluido livre e aumentando a estabilidade e resistência compressiva inicial do material; e de forma controlada, iniciando a sua ativação somente através da ferramenta de indução magnética, dispensando a necessidade de uso de aditivos aceleradores de pega.

A aplicação de IMC pode apresentar maior impacto nos revestimentos condutor e de superfície *offshore*, uma vez que com o avanço da profundidade do poço ocorre um aumento da temperatura no qual a pasta de cimento será submetida, advinda da formação. Não é claro se em revestimentos intermediários e demais subsequentes, a temperatura de formação terá uma influência maior na pasta de cimento do que o calor advindo da aplicação de IMC.

3.2 Objetivos

A seguir serão apresentados os objetivos gerais e específicos do trabalho.

3.2.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa tem como objetivo estudar os efeitos causados pela adição de magnetita nanoestruturada em uma pasta de cimento para poço de petróleo em temperaturas compatíveis com um processo de indução magnética de calor em revestimento condutor *offshore*.

3.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Verificar a capacidade de aquecimento pelo uso da indução magnética de calor em magnetita nanoestruturada incorporada a pasta de cimento;
- Caracterizar a mudança da cinética de hidratação da pasta de cimento devido a presença de MNE e ao aumento da temperatura através da indução de magnética de calor;
- Analisar a influência da adição das MNE nas propriedades no estado fresco e endurecido da pasta em temperaturas compatíveis com um processo de aquecimento magneticamente induzido.

3.3 Alcance do trabalho

Visando a análise da influência do incremento de calor em pastas com adição de MNE exclusivamente gerado pela aplicação de IMC, eliminando quaisquer outras influências advindas da temperatura da formação, foi optado por estudar apenas o revestimento condutor, uma vez que devido a sua localização no poço, é possível trabalhar em condições externas isotérmicas de temperatura de fundo do mar.

4 Metodologia

Neste capítulo serão expostos os materiais utilizados na pesquisa, bem como os métodos de caracterização destes materiais, o método de formulação de pasta e os ensaios laboratoriais a serem executados com o intuito de atender aos objetivos propostos.

A pesquisa foi dividida em dois blocos principais:

- 1) Prova de conceito;
- 2) Estudo de cenários de aplicação.

O primeiro bloco foi realizado para comprovar a capacidade efetiva de elevação de temperatura das nanopartículas sintetizadas em um processo de indução magnética de calor partindo da temperatura ambiente, bem como observar os efeitos físico-químicos da adição de MNE na pasta de cimento, como a cinética de hidratação e a morfologia dos produtos hidratados.

De acordo com os resultados obtidos no primeiro bloco, foi realizado o segundo bloco com o estudo e comparação de três possíveis cenários de aplicação da IMC em cimentação de revestimento condutor *offshore*. Este revestimento foi utilizado como o foco desta pesquisa, pois a pasta de cimento utilizada nesta seção é a responsável pelo maior WOC dentre todos os revestimentos. Isto ocorre devido à temperatura no qual a pasta é submetida ser regida pela temperatura da água no fundo do mar, criando uma condição isotérmica de baixa temperatura, representada pelo cenário de temperatura constante. Os cenários foram elaborados com base em dados de cenários reais para campos do pré-sal e conhecimentos prévios da indústria, e impondo taxas de aquecimento através dos sistemas de resistências elétricas de cada equipamento de ensaio, a fim de simular processos de IMC nas pastas. Todos os cenários tiveram seus parâmetros ajustados para acomodar às limitações dos equipamentos disponíveis nos laboratórios:

- a) Cenário de temperatura constante: cimentação sem uso da ferramenta de indução magnética.

Foi considerada a temperatura de fundo do mar como 8 °C, limitada pela capacidade de resfriamento de diversos equipamentos utilizados nos ensaios de laboratório e tempo de 45 minutos para atingir a temperatura de fundo de mar,

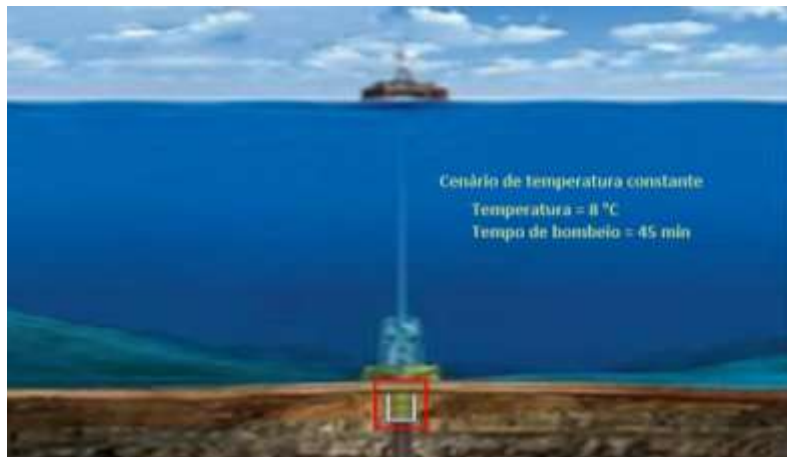
ilustrado na Figura 27a. Este cenário será utilizado como referência para os demais cenários.

- b) Cenário de IMC durante o bombeio: cimentação com ferramenta de indução magnética acoplada à cabeça de injeção de pasta de cimento e ativada imediatamente após o bombeio da pasta.

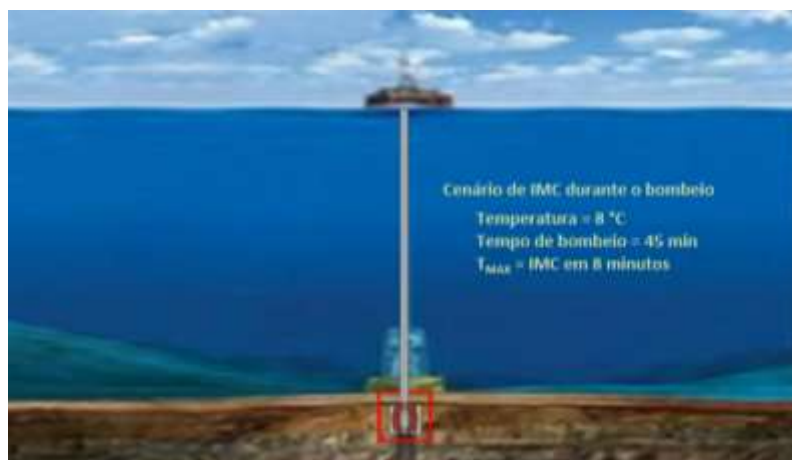
Foi mantido o tempo de 45 minutos para atingir a temperatura de fundo de mar, determinado como tempo ideal para reprodutibilidade nos equipamentos de condicionamento e de ensaios. A temperatura máxima (T_{MAX}) foi determinada pelo ensaio de indução magnética de calor, bem como o seu tempo. O esquema deste cenário está ilustrado na Figura 27b.

- c) Cenário de IMC durante o *logging*: cimentação com ferramenta de indução magnética acoplada à ferramenta de log acústica e ativada durante o processo de perfilagem do poço.

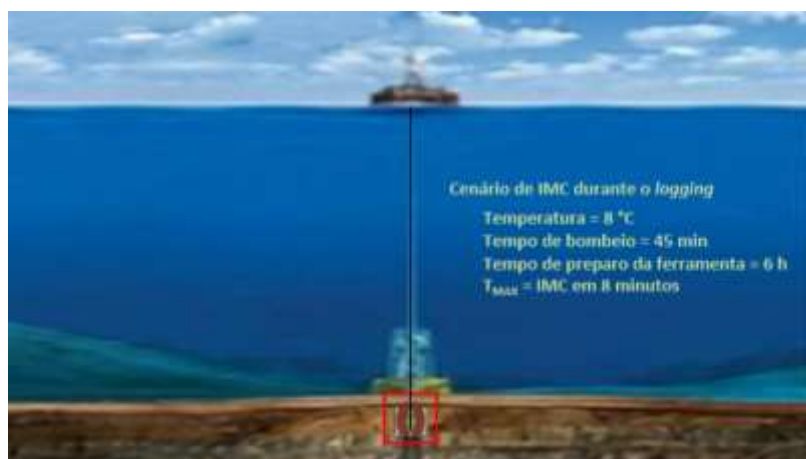
Foi determinado um tempo de 6 horas após o bombeio como o tempo necessário para a retirada da coluna de injeção, além do preparo e inserção do ferramental de perfilagem, seguindo as práticas comuns da indústria. A temperatura máxima de (T_{MAX}) foi determinada pelo ensaio de indução magnética de calor, bem como o seu tempo. O esquema deste cenário está ilustrado na Figura 27c.



a)



b)



c)

Figura 27: Esquema dos cenários de aplicação: a) cenário de temperatura constante, b) cenário de IMC durante o bombeio, c) cenário de IMC durante o *logging*

Neste bloco foi realizada uma nova síntese e caracterização dos materiais, seguido pelo ensaio de IMC. Com o resultado deste ensaio, foi realizado o estudo das propriedades químicas e morfológicas em pastas curadas nas idades de 1, 3 e 7 dias. Além disso, foram realizados ensaios de pasta em seu estado fresco e endurecido com o intuito de analisar seu comportamento físico e mecânico.

Um fluxograma de caracterizações e ensaios da prova de conceito e estudo de cenários de aplicação a serem seguidos por esta pesquisa é mostrado na Figura 28.

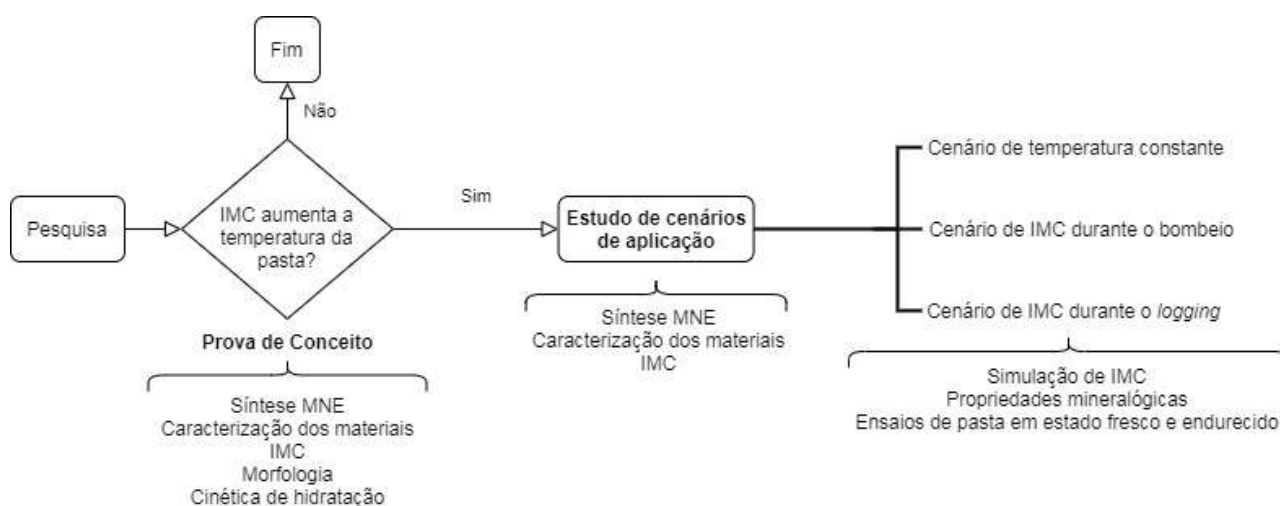


Figura 28: Fluxograma da pesquisa

4.1 Materiais

No presente trabalho, foram utilizados os seguintes materiais, listados na Tabela 8 para a produção das pastas de cimento e síntese das MNE.

Tabela 8: Materiais utilizados na pesquisa

Material	Referência	Fornecedor
Cimento Portland classe G	Batelada 45	Lafarge-Holcim
Cloreto de ferro III	1040-1	Dinâmica Química Contemporânea
Sulfato de ferro II	394	Isofar Indústria e Comércio
Hidróxido de Sódio	1292	Isofar Indústria e Comércio
Água deionizada	-	LabEst/COPPE/UFRJ

4.2 Síntese de MNE

As MNE foram sintetizadas pelo método da coprecipitação no Laboratório de Biopolímeros e Sensores/IMA/UFRJ conforme descrito a seguir:

- Foram pesados os reagentes sulfato ferroso, cloreto férrico e hidróxido de sódio separadamente, conforme ilustrado na Figura 29a;
- Em um bécher de 2 l, foi adicionado 500 ml de água deionizada, 0,083 M de sulfato ferroso e 0,093 M de cloreto férrico, deixando sob agitação de 200 rpm até total dissolução, conforme ilustrado na Figura 29b;
- Em outro bécher, foi adicionado 200 ml de água deionizada e dissolvido 0,935 M de hidróxido de sódio com auxílio de um bastão de vidro;
- A solução de hidróxido foi então adicionada à solução dos sais, aumentando a agitação e aguardando por 1 min, conforme ilustrado na Figura 29c;
- Foi cessada a agitação e o bécher colocado sobre um ímã para decantação das partículas e descarte do fluido sobrenadante, conforme ilustrado na Figura 29d;
- As partículas decantadas foram lavadas 3 vezes com adição de água deionizada e homogeneização, seguida por nova decantação com ímã até obtenção de pH neutro;
- As partículas foram armazenadas em solução e secas somente no momento de sua utilização.



a)



b)



c)



d)

Figura 29: Etapas do processo de síntese: a) pesagem dos reagentes, b) dissolução dos reagentes, c) solução final e d) nanopartículas magnéticas separadas com auxílio de ímã

O processo de secagem foi realizado devido a logística de adição das partículas à pasta de cimento no campo. Embora preferencialmente os aditivos devam ser líquidos para poços *offshore*, caso as partículas fossem adicionadas em solução, haveria alta probabilidade de a alíquota adicionada na pasta em campo conter uma concentração menor do que a definida no projeto devido à sedimentação das partículas em água, ilustrado na Figura 30, o que ocasionaria a uma potencial falta de homogeneidade da pasta.

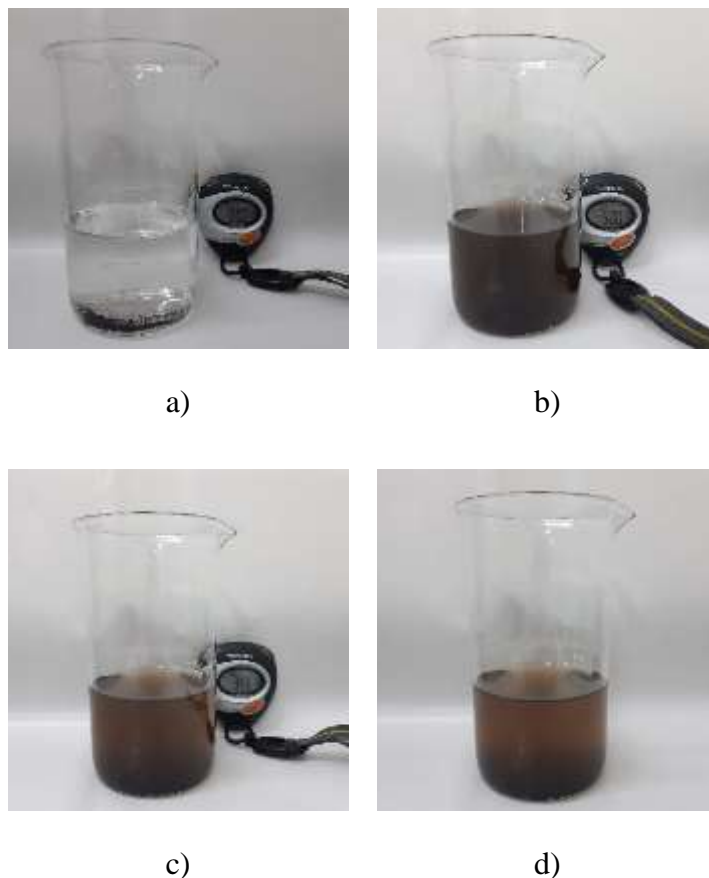


Figura 30: MNE em solução a) adição de MNE sem homogeneização, b) após 5 minutos de homogeneização, c) após 4 horas de repouso pós homogeneização e d) após 24 horas de repouso pós homogeneização

Para o estudo de cenários de aplicação, a magnetita nanoestruturada foi sintetizada pelo mesmo método da prova de conceito no Laboratório de Biopolímeros e Sensores/IMA/UFRJ, alterando apenas o volume produzido para 1,5 l. Este procedimento foi realizado em duplicata e suas soluções finais foram homogeneizadas e armazenadas até a sua utilização.

4.3 Formulação de pastas de cimento

A pasta de referência (REF) foi dosada para relação água:cimento (a/c) de 0,44, sem uso de aditivos, para evitar quaisquer tipos de interação secundária ao adicionar as MNE. Para as demais formulações, foram adicionados 0,25 e 0,50 % de MNE por massa de cimento, sendo chamadas 0,25 % MNE e 0,50 % MNE respectivamente.

Através das massas específicas, é possível obter o volume específico do material e calcular as quantidades necessárias para cada formulação. As massas utilizadas para o

preparo de 600 ml das pastas formuladas e suas massas específicas calculadas são dispostas na Tabela 9. Todos os cálculos foram realizados de acordo com o disposto na norma API RP 10B-2 (API, 2013).

Tabela 9: Formulações de pastas de cimento

Formulação	Cimento (g)	Água (g)	MNE (g)	Massa específica calculada (g/cm³)
REF	794,83	349,73	-	1,908
0,25 % MNE	793,95	349,34	1,98	1,909
0,50 % MNE	793,08	348,96	3,97	1,910

A prova de conceito avaliou todas as formulações apresentadas na Tabela 9, enquanto o estudo de cenários de aplicação avaliou apenas as pastas REF e 0,25 % MNE.

4.4 Mistura e homogeneização das pastas de cimento

Antes do preparo de todas as pastas utilizadas nesta pesquisa, o cimento, após ser homogeneizado, foi peneirado em peneira com abertura de malha de 850 μm , conforme recomendado pela ABNT NBR 9831 (ABNT, 2020), com o intuito de remover partículas maiores e possíveis impurezas advindas do processo de fabricação e envasamento.

O cimento foi pesado em uma caneca metálica com capacidade de 1 kg. A água foi pesada diretamente no copo do misturador, com capacidade de 1 l e as nanopartículas foram pesadas em um barco de pesagem para facilitar a sua adição à água durante a mistura. A temperatura dos materiais foi medida logo antes da mistura, tendo como critério de aceitação o registro de 23 °C para todos os ensaios.

Para a mistura, foi utilizado o procedimento relatado na API RP 10B-2 (API, 2013) em um misturador de palhetas modelo 30-60 da Chandler Engineering.

Este procedimento padrão garante uma energia de mistura de 5,9 kJ/kg de pasta para misturas com volume final de 600 ml. Para misturas de pasta com volume final de 300 ml, foram mantidas as velocidades de mistura, diminuindo apenas o tempo total segundo a fórmula de VORKINN & SANDERS (1993) representada na Equação 4.1.

$$\frac{E}{M} = \frac{k}{V} \sum \left[\left(\frac{2\pi \cdot rpm}{60} \right)^2 t \right]$$

Equação 4.1

Onde:

E – Energia de mistura em quilo-joules (kJ);

M – Massa da pasta em quilos (kg);

k – Constante do equipamento ($6,1 \times 10^{-8}$);

V – Volume da pasta em litros (l);

rpm – Velocidade em rotação por minuto (rpm);

t – Tempo de mistura em segundos (s).

Após a mistura, as pastas para os ensaios de fluido livre, reologia, sedimentação e análise ultrassônica de cimento foram condicionadas em um consistômetro atmosférico modelo 1200 da Chandler Engineering.

Os condicionamentos foram realizados nas temperaturas de 27 °C e na máxima temperatura obtida pelo teste de IMC, baseando-se nos procedimentos recomendados pela norma API RP 10B-2 (API, 2013).

4.5 Caracterização dos materiais

Para realização desta etapa, foram utilizados os métodos de caracterização a seguir:

4.5.1 Granulometria

A distribuição do tamanho de partículas de MNE sintetizadas e do cimento foram realizadas por meio da técnica de espalhamento de luz a laser dispersas em um meio líquido de baixa solubilidade. Este ensaio foi realizado no Mastersizer 2000, da Malvern Panalytical, que possui amplitude de leitura de 0,1 a 200 μm .

O fluido dispersante utilizado para a análise de MNE foi água deionizada, com 5 minutos de dispersão, velocidade de 2.150 rpm e sem uso de ultrassom. Para o cimento, o fluido dispersante foi álcool etílico absoluto P.A., com 5 minutos de dispersão, velocidade de 2.150 rpm e ultrassom durante a leitura, a fim de assegurar melhor

dispersão entre as partículas. O estudo de cenários de aplicação ainda analisou o tamanho de MNE após a secagem, a fim de avaliar a tendência natural de aglomeração destas partículas.

4.5.2 Massa específica

A determinação da massa específica dos sólidos foi realizada em um picnômetro a hélio, modelo AccuPyc 1330, da empresa Micromeritics.

4.5.3 Difração de raios X

Esta análise foi realizada para a MNE sintetizada no difratômetro Bruker, modelo D8 Focus, com radiação Cu- α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA. Foi utilizado $0,05^\circ 2\theta$ por passo, tempo de contagem de 20 segundos por passo e varredura de 15 a $100^\circ 2\theta$. Os resultados obtidos foram analisados no *software* X'Pert HighScore da Malvern Panalytical.

O refinamento Rietveld foi realizado para a análise das MNE através do software GSAS objetivando apenas de forma qualitativa a observação dos parâmetros χ^2 e wRp para a comparação da curva observada com a calculada usando o padrão de estrutura de magnetita. Esta estrutura cristalina foi obtida na base de dados *American Mineralogist Structure Database*, utilizando os seguintes parâmetros de célula:

$$a = b = c = 8,3965$$

$$\text{alfa} = \text{beta} = \text{gama} = 90$$

Grupo espacial: *Fd3m

Posições atômicas:

Átomo	x	y	z
Fe (tetraédrico)	0,125	0,125	0,125
Fe (octaédrico)	0,5	0,5	0,5
O	0,2549	0,2549	0,2549

A partir da largura a meia altura do pico de maior intensidade, foi possível determinar o tamanho médio do cristalito das nanopartículas, pela equação de Scherrer, apresentada na Equação 4.2, conforme mencionado por SEIFAN *et al.* (2018).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Equação 4.2

Onde:

D – Tamanho médio do cristalito em nanômetros (nm);

k – Fator de forma (0,94);

λ – Comprimento de onda da fonte de raios X em nanômetros (nm);

β – Largura a meia altura em radianos (rad);

θ – Ângulo do ponto de maior intensidade em radianos (rad).

4.5.4 Perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo foi feito seguindo o procedimento padrão para ensaio de cimento Portland AMN NM 18 (AMN, 2012).

4.5.5 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X foi realizada no equipamento EDX-720 Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva da Shimadzu.

4.5.6 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento SDT Q600 TGA/DTA/DSC Simultâneo da TA Instruments.

Cerca de 10 mg de amostra foram pesados em um cadinho de platina aberto, e inseridos no equipamento. Uma rampa de temperatura de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente (27 °C) até 1000 °C, sob fluxo de nitrogênio de 100 ml/min, foi programada, sendo mantida a temperatura de 35 °C na primeira hora, a fim de eliminar a água não combinada do material.

4.5.7 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de topografia e morfologia de MNE após a secagem e após a redispersão para o estudo de cenários de aplicação foram realizadas por meio de elétrons secundários e

retro espalhados no microscópio eletrônico de varredura de bancada TM 3000 com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) da Hitachi. Foi utilizada uma aceleração de 15 kV no modo *standard*, sem recobrimento das amostras.

4.6 Indução magnética de calor em pastas de cimento

A análise de IMC foi realizada no indutor de calor EASYHEAT LI, apresentado na Figura 31 da Ambrell no Laboratório de Biopolímeros e Sensores/IMA/UFRJ.



Figura 31: Indutor de calor EASYHEAT LI

O ensaio para a prova de conceito consistiu em submeter 10 ml de amostra em um campo magnético alternado de 220 kHz e 600 A por 6 minutos, a fim de obter a máxima variação de temperatura induzida, partindo da temperatura ambiente, sem a utilização da unidade de resfriamento. Foram utilizadas as pastas de referência, 0,25 % MNE e 0,50 % MNE. As medições de temperatura foram obtidas submergindo um termopar acoplado a um multímetro no centro do porta amostra.

O ensaio para o estudo de cenários de aplicação consistiu em submeter 10 ml de amostra, previamente resfriados a 9 °C e mantido em porta amostra com sistema de resfriamento na mesma temperatura, em um campo magnético alternado de 220 kHz e 500 A por 8 minutos, a fim de obter a máxima variação de temperatura induzida. As

medições de temperatura foram obtidas submergindo um termopar acoplado a um multímetro no centro do porta amostra.

A diferença entre os parâmetros da prova de conceito e do estudo de cenários de aplicação se dá devido às limitações operacionais do equipamento e à necessidade de observar o desenvolvimento da temperatura em um período maior de tempo. A configuração de instalação do indutor magnético permite o seu uso até 8 minutos ininterruptos em 500 A, com risco de superaquecimento do equipamento caso exceda o tempo limite. A temperatura máxima obtida foi utilizada nos cenários de aplicação, considerando esta como o platô de temperatura alcançado pela indução magnética.

4.7 Estudo de propriedades químicas e morfológicas em pasta de cimento

Para a realização dos ensaios para a prova de conceito, foi necessário a preparação e cura das pastas na temperatura de 21 °C para as idades de 1, 3 e 7 dias. A hidratação das amostras curadas foi interrompida submergindo a amostra triturada em álcool isopropílico P.A., fornecido pela Proquímios por 24h. Em seguida a amostra foi seca em estufa na temperatura de 60 °C e armazenada a vácuo até o momento dos ensaios.

Para a realização dos ensaios para o estudo de cenários de aplicação, foi necessário a preparação e cura das pastas na temperatura de 8 °C e na máxima temperatura obtida pela pasta no ensaio de IMC de cada cenário para as idades de 1, 3 e 7 dias. A hidratação das amostras curadas foi interrompida submergindo a amostra triturada em álcool isopropílico P.A., fornecido pela Proquímios por 1h. Em seguida a amostra foi seca em estufa na temperatura de 60 °C e armazenada a vácuo até o momento dos ensaios.

A diferença de tempo de submersão em álcool isopropílico se dá devido ao tamanho do material, sendo utilizado 24 h para pedaços maiores de amostra e 1 h para amostras menores e mais finas. Foi optado por trabalhar com amostras menores no estudo de cenários de aplicação para otimização de tempo e logística.

4.7.1 Microscopia eletrônica de varredura

A análise das pastas curadas seguiu o mesmo procedimento descrito no Item 4.5.7.

4.7.2 Calorimetria isotérmica

O ensaio de calorimetria isotérmica foi realizado no TAM Air da TA Instruments de 8 canais e precisão de 20 μ W, seguindo o procedimento da norma BS EN 196-11 (BS, 2018) na temperatura de 25 °C para a prova de conceito e 24 °C para o estudo de cenários de aplicação. Cerca de 5g de amostra foram inseridos em uma ampola com auxílio de uma seringa a fim de evitar deposição de material nas paredes da ampola. Em seguida, a ampola foi fechada com tampa e prensada para completa vedação. Por fim, a ampola foi colocada em seu respectivo canal no equipamento e o ensaio iniciado. Foram anotados a massa e o tempo total do primeiro contato do cimento com a água até o início do ensaio.

Os ensaios a seguir foram realizados exclusivamente para o estudo de cenários de aplicação.

4.7.3 Análise termogravimétrica

Este ensaio seguiu o mesmo conceito do ensaio de caracterização discutido no item 4.5.6.

Para se ter uma comparação dos resultados de pastas de idades diferentes, foi realizada a transformação da quantificação dos produtos da pasta de cimento em base calcinada para base de massa inicial de cimento, através da Equação 4.3, conforme explicitado por DWECK (2019).

$$M_{i,icim} = M_{i,ib} \frac{R_{cim,ib}}{R_{pas,ib}} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

$M_{i,icim}$ – Massa percentual de um ponto i da curva em base de massa inicial de cimento;

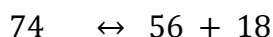
$M_{i,ib}$ – Massa percentual original de um ponto i da curva em base à massa inicial da amostra de pasta;

$R_{cim,ib}$ – Massa percentual do resíduo de calcinação do cimento anidro a 1000 °C, obtida através da curva termogravimétrica (TG), em base a massa inicial do cimento;

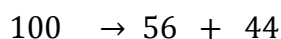
$R_{pas,ib}$ – Massa percentual do resíduo de calcinação da pasta a 1000 °C, obtida através da curva TG, em base a massa inicial da amostra.

Após a transformação, foi calculada a porcentagem de água combinada e de produtos de hidratados das pastas em cada idade. A água combinada total foi calculada na curva de TG pela diferença de perda de massa a partir do ponto de temperatura de 35 °C até o fim do pico de desidratação do CH obtido na curva de derivada termogravimétrica (DTG). Devido a superposição dos picos das fases AFt e C-S-H na curva de TG, as suas quantificações individuais se tornam imprecisas, realizando então a quantificação da água combinada sem o CH.

A quantificação do CH foi realizada primeiramente através do cálculo do teor de água em base calcinada pela subtração dos pontos da curva de TG referentes aos mínimos observados ao redor do pico de CH na curva de DTG, sendo então corrigido através da reação de desidroxilação, representada na Equação 4.4 com base na massa molar.



Por fim, a quantificação de $CaCO_3$ foi realizada através do cálculo do teor de CO_2 em base calcinada pela subtração dos pontos da curva de TG referentes aos mínimos observados ao redor do pico de $CaCO_3$ na curva de DTG, sendo então corrigido através da reação de descarbonatação, representada na Equação 4.5.



4.7.4 Difração de raios X

Esta análise foi realizada no difratômetro Rigaku modelo Miniflex II, com radiação $Cu\text{-}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e 15 mA. Para análise das pastas curadas nas idades de 1, 3 e 7 dias, a velocidade angular utilizada foi de $0,02^\circ 2\theta$ por passo, tempo de contagem de $1^\circ 2\theta$ por minuto e varredura de 7 a $65^\circ 2\theta$. Os resultados obtidos foram analisados no *software* X'Pert HighScore da Malvern Panalytical.

4.8 Simulação de IMC – Ensaio de pasta no estado fresco e endurecido

Todos os ensaios realizados nesta etapa foram executados em equipamentos que não permitiam a configuração com aplicação de IMC, portanto os tempos de condicionamento e ensaio, além das temperaturas máximas obtidas foram ajustadas para que os ensaios refletissem da melhor forma possível as condições de IMC propostas.

4.8.1 Fluido livre

A fração volumétrica de fluido livre das pastas de cimento foi medida de acordo com as recomendações da norma API RP 10B-2 (API, 2013).

Para este ensaio, foram consideradas duas temperaturas: 8 °C e a máxima temperatura obtida pela pasta no ensaio de IMC. Após o devido preparo e condicionamento, 250 ml de pasta foram colocados em uma proveta posteriormente vedada e colocada em câmara fria, para ensaio em 8 °C, e em banho termostático de temperatura controlada, para ensaio na T_{MAX} , por 2 horas. Ao final deste período, foi coletada e medida a fração volumétrica de fluido livre do topo da coluna de cimento. Este percentual de fluido livre, ilustrado na Figura 32, é calculado pela Equação 4.6.

$$\varphi = \frac{V_f}{V_p} 100 \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde:

φ – Conteúdo de fluido livre da pasta em porcentagem (%);

V_f – Volume de fluido sobrenadante em mililitro (ml);

V_p – Volume de pasta adicionada na proveta em mililitro (ml).



Figura 32: Ensaio de fluido livre

4.8.2 Reologia

A avaliação dos parâmetros reológicos das pastas de cimento foi realizada em um viscosímetro rotacional fann modelo 35A/SR-12 de 12 velocidades com configuração de cilindros concêntricos, ilustrado na Figura 33, pelo procedimento recomendado pela norma API RP 10B-2 (API, 2013). A configuração utilizada foi R1-B1-F1 para rotor, “bob” e mola, respectivamente, que permite a leitura de pastas com partículas até 120 μm . Para este ensaio, foram consideradas duas temperaturas: 8 °C e a máxima temperatura obtida pela pasta no ensaio de IMC.



Figura 33: Viscosímetro rotacional fann 35A/SR-12

Através da Equação 4.7 e Equação 4.8, foi possível determinar as taxas de deformação para o modelo de rotor utilizado.

$$\gamma = \frac{2\omega R_0^2}{(R_0^2 - R_1^2)} \quad \text{Equação 4.7}$$

$$\omega = \frac{2\pi\Omega}{60} \quad \text{Equação 4.8}$$

Onde:

γ – Taxa de deformação (s^{-1});

ω – Velocidade angular (s^{-1});

R_0 – Raio interno do rotor em centímetros (cm);

R_1 – Raio externo do bob em centímetros (cm);

Ω – Velocidade de rotação do viscosímetro em rotação por minuto (rpm).

A tensão de cisalhamento foi calculada através da Equação 4.9.

$$\tau = F_{\tau} F_m \theta \quad \text{Equação 4.9}$$

Onde:

τ – Tensão de cisalhamento em Pascal (Pa);

F_{τ} – Fator da tensão de cisalhamento do viscosímetro para a combinação rotor-bob (0,511 Pa);

F_m – Coeficiente da mola de torção ($F_1 = 1$);

θ – Leitura do viscosímetro em graus.

Com estes valores, foi possível caracterizar o comportamento reológico de cada pasta através do modelo de Bingham, determinando os valores de limite de escoamento e viscosidade plástica através do ajuste linear da Equação 4.10.

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \quad \text{Equação 4.10}$$

Onde:

τ – Tensão de cisalhamento em Pascal (Pa);

τ_0 – Limite de escoamento em Pascal (Pa);

μ_p – Viscosidade plástica em Pascal-segundo (Pa.s);

γ – Taxa de deformação (s^{-1}).

Os valores de força gel inicial e final foram calculados multiplicando os valores da leitura pelo fator de tensão de cisalhamento (0,511 Pa).

4.8.3 Tempo de espessamento

Este ensaio foi realizado em um consistômetro de célula unitária de alta pressão e temperatura, modelo 8340, apresentado na Figura 34 da Chandler Engineering. Este equipamento permite a programação e controle de rampas de temperatura e pressão para simular as condições de poço. Foram avaliados o tempo total para a pasta de cimento atingir 100 Bc e o POD (ponto de partida – do inglês, *point of departure*), tempo no qual a curva de consistência inicia a sua inclinação, representando o início do espessamento das pastas de cimento.



Figura 34: Consistômetro pressurizado modelo 8340

Logo após a mistura, a pasta foi vertida em uma célula de palheta, que por sua vez foi inserida na câmara interna do equipamento acoplada a um motor com rotação de 150 ± 15 rpm. Esta câmara foi preenchida com óleo mineral que transmite para a célula a pressão e temperatura de uma bomba e resistência interna. O ensaio foi realizado segundo a programação descrita na Tabela 10, sem aplicação de pressão ao sistema para isolar os efeitos da temperatura na pasta, até a mesma atingir 100 Bc.

Tabela 10: Programação do tempo de espessamento para o cenário de temperatura constante

Tempo (min)	Tempo acumulado (min)	Temperatura (°C)
0	0	27
45	45	8

Também foram realizados outros ensaios de tempo de espessamento considerando a variação de temperatura obtida pelo ensaio de IMC. O cenário de IMC durante o bombeio e o cenário de IMC durante o *logging* são apresentados com suas programações descritas nas Tabela 11 e Tabela 12.

Tabela 11: Programação do tempo de espessamento considerando variação de temperatura pelo ensaio de IMC para o cenário de IMC durante o bombeio

Tempo (min)	Tempo acumulado (min)	Temperatura (°C)
0	0	27
45	45	8
8	53	T _{MAX}

Tabela 12: Programação do tempo de espessamento considerando variação de temperatura pelo ensaio de IMC para o cenário de IMC durante o *logging*

Tempo (min)	Tempo acumulado (min)	Temperatura (°C)
0	0	27
45	45	8
720	765	8
8	773	T _{MAX}

Ao final de cada rampa, foi mantida a temperatura final (8 °C ou T_{MAX}) até a finalização do ensaio.

4.8.4 Sedimentação

O ensaio de sedimentação estática foi realizado em um banho termostático nas temperaturas de 8 °C e na máxima obtida pelo ensaio de IMC por um período de 24 h, conforme recomendações da norma API RP 10B-2 (API, 2013).

Após o devido preparo e condicionamento, as pastas foram vertidas em moldes cilíndricos de latão bipartidos, ilustrados na Figura 35a, com altura de 203 mm e diâmetro de 25 mm, em duas etapas (a primeira metade e a completação ao topo do molde), com homogeneização da pasta ao final de cada etapa com auxílio de bastão de vidro para eliminação de possíveis bolhas de ar e mantidas em banho termostático por 24 h. Após este período, foi retirada a tampa dos moldes e medido o rebaixamento de cada amostra, conforme ilustrado na Figura 35b. Em seguida, os corpos de prova foram medidos e seguidos em topo, 1, 2, 3, 4 e fundo, sendo o topo e fundo com comprimento de 20 mm e as demais seções com comprimentos iguais entre elas. Por fim, foram medidas as massas de cada seção no ar e em água, para a determinação da massa específica, conforme a Equação 4.11.

$$\rho_{seção} = \frac{M_{ar}}{M_{água}} 1000 \quad \text{Equação 4.11}$$

Onde:

$\rho_{seção}$ – Massa específica da seção em quilograma por metro cúbico (kg/m³);

M_{ar} – Massa da amostra no ar em grama (g);

$M_{água}$ – Massa da amostra na água em grama (g).



a)



b)

Figura 35: Sedimentação estática a) molde de latão bipartido e b) rebaixamento de pasta após a cura por 24 h

4.8.5 Resistência compressiva

Os ensaios de resistência compressiva uniaxial não confinada foram realizados em corpos de prova cilíndricos de 25,4 mm de diâmetro por 50,8 mm de comprimento, curados em moldes de latão, ilustrados na Figura 36 em uma taxa de deslocamento de 0,01 mm/min.



Figura 36: Moldes de latão para corpos de prova para ensaio de resistência compressiva. Foram avaliados corpos de prova nas idades de 1, 3 e 7 dias, curados a 8 °C e na máxima temperatura obtida no ensaio de IMC, sendo todos em pressão atmosférica. Os corpos de prova foram moldados e curados conforme recomendado pela norma API RP 10B-2 (API, 2013).

Os corpos de prova, ilustrados na Figura 37, foram faceados no topo e na base para permitir uma transferência uniforme da tensão de compressão durante o ensaio. O ensaio de compressão foi realizado na prensa hidráulica Wykeham Farrance, com célula de carga de 200 kN.



Figura 37: Corpos de prova faceados para ensaio de resistência compressiva

4.8.6 Análise ultrassônica de cimento

A determinações do desenvolvimento de resistência foi realizada pelo método ultrassônico no analisador ultrassônico de cimento (UCA – do inglês, *ultrasonic cement analyser*) modelo 4262 da Chandler Engineering.

O limiar de percolação, momento no qual há um brusco incremento na velocidade de propagação do pulso ultrassônico, devido à mudança do meio de propagação (transição da fase líquida para a fase sólida) foi determinado pela interseção da reta dos trechos lineares dos estágios 1 e 2, conforme ilustrado na Figura 38.

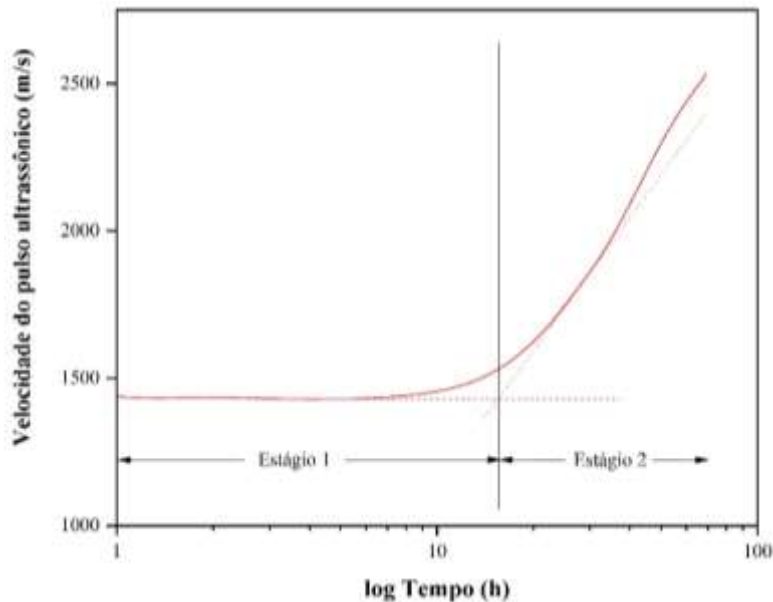


Figura 38: Curva típica da velocidade do pulso ultrassônico *versus* tempo

Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 8 °C e na máxima obtida pelo ensaio de IMC. As pastas foram condicionadas em consistômetro atmosférico de acordo com o cenário escolhido, seguindo as rampas de programação do item 4.8.3. Todos os ensaios foram realizados sob pressão atmosférica e com aquisição de dados a cada 30 s.

5 Resultados e discussões

Neste tópico serão abordados os resultados dos ensaios realizados para a prova de conceito e estudo de cenários de aplicação, bem como as discussões destes resultados, separando os blocos de prova de conceito e estudo de cenários de aplicação. Ao final de cada bloco será apresentada uma discussão de forma resumida acerca de todos os resultados pertinentes apresentados.

5.1 Prova de conceito

Dentro deste tópico serão abordados os resultados de caracterização dos materiais, indução magnética de calor e estudo das propriedades químicas e morfológicas dos materiais individualmente e das pastas REF, 0,25 % MNE e 0,50 % MNE.

5.1.1 Caracterização dos materiais

A Figura 39 apresenta a curva de distribuição granulométrica do cimento Portland classe G batelada 45 e das partículas sintetizadas.

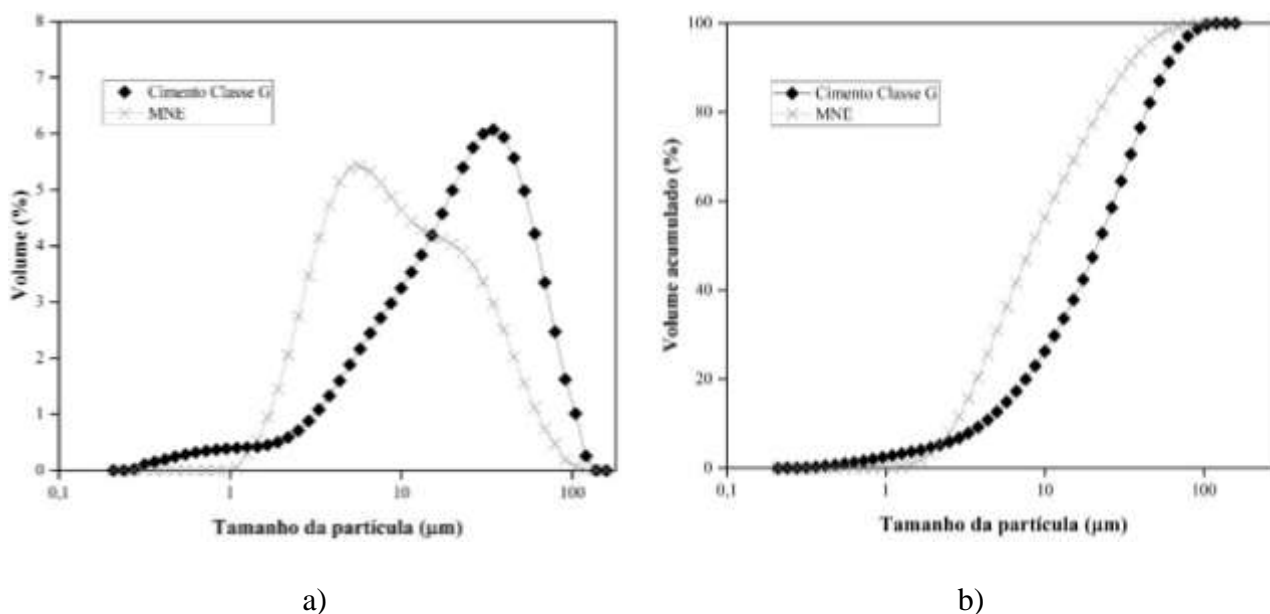


Figura 39: Resultado de ensaio de granulometria a) curva de distribuição granulométrica e b) curva de distribuição acumulada

A análise mostrou que 50 % das partículas de cimento, $d(0,5)$, apresentaram tamanho menor do que $21,37 \mu\text{m}$. A média ponderada do volume foi de $26,72 \mu\text{m}$. Os valores obtidos estão próximos dos valores de curva típica encontrados na literatura. NELSON & GUILLOT (2006) apresentaram $d(0,5)$ $19,34 \mu\text{m}$ e média ponderada de $24,19 \mu\text{m}$.

A análise de magnetita nanoestruturada apresentou uma distribuição bimodal, com picos de $5,8 \mu\text{m}$ e $20,0 \mu\text{m}$, e valor de $d(0,5)$ $8,29 \mu\text{m}$. Estes valores eram esperados devido a não utilização de um aditivo dispersante no meio durante a síntese, responsável pela redução da tensão superficial das partículas, o que geraria partículas de menor tamanho (GUIZANI *et al.*, 2020). Outro fator que influencia a aglomeração das partículas por interações magnetostáticas é o não recobrimento, fazendo com que as superfícies livres se atraiam até gerar um aglomerado estável (ARSALANI *et al.*, 2019; HORSZCZARUK, 2019). Um resumo desta análise é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13: Análise de distribuição granulométrica

Material	d(0,1) (μm)	d(0,5) (μm)	d(0,9) (μm)	Média ponderada (μm)
Cimento	4,08	21,37	57,60	26,72
MNE	2,72	8,29	32,53	13,73

A massa específica média obtida do cimento Portland classe G foi de $3,18 \text{ g/cm}^3$ com desvio padrão de $0,0005 \text{ g/cm}^3$. Este valor está dentro da variação média encontrada na literatura, mencionada por NELSON & GUILLOT (2006), de $3,10$ a $3,25 \text{ g/cm}^3$. A MNE obteve massa específica média de $3,50 \text{ g/cm}^3$ com desvio padrão de $0,0015 \text{ g/cm}^3$.

O difratograma das MNE sintetizadas representado na Figura 40, apresentou picos característicos de magnetita (Fe_3O_4). Os picos apresentaram geometria alargada e baixa intensidade devido à natureza nanoestruturada da magnetita sintetizada. O tamanho do cristalito calculado pela fórmula de Scherrer foi de 15 nm , comprovando que se trata de partículas de núcleo nanométrico, entretanto devido a aglomeração observada no ensaio de granulometria, a partícula final obteve tamanho micrométrico. O refinamento Rietveld obteve χ^2 de 1,2 e wRp de 0,226.

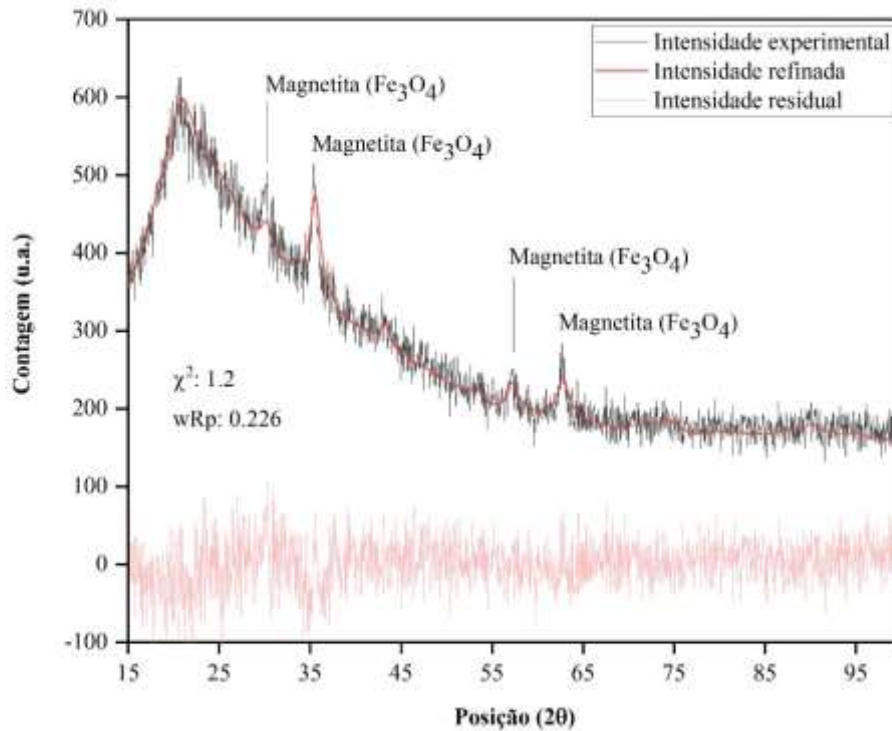


Figura 40: Difratoograma das MNE de óxido de ferro sintetizadas para a prova de conceito

A análise de perda ao fogo do cimento classe G realizada em triplicata, resultou em uma média de 0,84 % de perda de massa ficando abaixo do valor máximo de 3 % estipulado pela ABNT NBR 9831 (ABNT, 2020). A diferença máxima obtida entre as medições foi de 0,11 %, estando conforme com o valor máximo de 0,23 % estipulado pela norma AMN NM 18 (AMN, 2012).

A caracterização química por fluorescência de raios X do cimento Portland apresentado na Tabela 14 obteve 69,07 % de óxido de cálcio, 16,02 % de óxido de silício, 5,92 % de óxido de ferro e 3,34 % de óxido de alumínio. Para a partícula sintetizada, a análise registrou 97,38 % de óxido de ferro. Com o intuito de evitar a oxidação da partícula sintetizada, foi optada pela não realização do ensaio de perda ao fogo para este material.

Tabela 14: Análise de fluorescência do cimento Portland anidro e de MNE

Óxido	Teor (%) Cimento	Teor (%) MNE
CaO	69,07	-
SiO ₂	16,02	0,89
Fe ₂ O ₃	5,92	97,38
SO ₃	3,62	1,29
Al ₂ O ₃	3,34	-
K ₂ O	0,53	-
SrO	0,27	-
TiO ₂	0,24	-
MnO	0,08	0,27
ZnO	0,05	0,12
CuO	0,02	0,05
Perda ao fogo	0,84	-

A análise termogravimétrica do cimento, apresentada na Figura 41, destaca três principais faixas de perda de massa. Até a temperatura de 330 °C, temos uma perda de massa referente a desidratação dos silicatos, aluminatos e gesso, somando um total de 0,58 %. Entre 330 °C e 450 °C, temos o segundo pico referente a perda de massa pela desidroxilação do hidróxido de cálcio, acrescentando 0,47 % de perda de massa. De 450 °C a 650 °C temos a descarbonatação do carbonato de cálcio e sobras do processo de clinquerização com redução de 0,52 % da massa. Ao final do ensaio, a amostra teve uma perda de massa total de 1,72 %. Esta pequena variação da perda de massa pode estar associada a uma pré hidratação resultante do transporte, manuseio e estocagem do cimento, ao gesso adicionado e à cal livre não consumida durante a fabricação do clínquer.

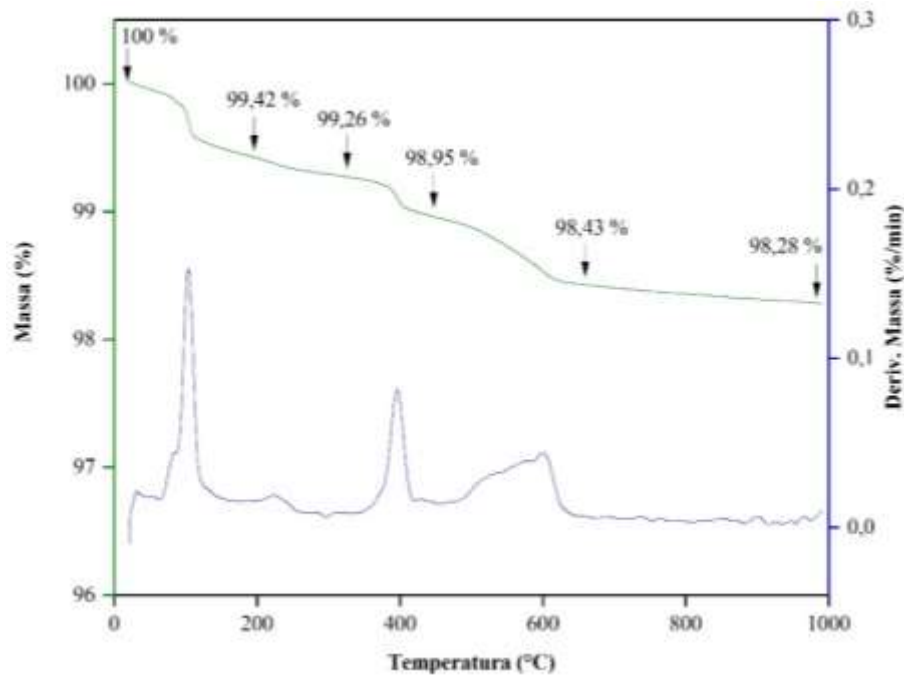


Figura 41: Curvas de análise termogravimétrica e derivada do cimento Portland classe G

5.1.2 Estudo da indução magnética de calor

Os resultados do ensaio de indução magnética de calor estão listados na Tabela 15. Primeiramente, foi realizado o ensaio com a pasta REF para visualizar a variação de temperatura do sistema devido ao aquecimento das espiras. Em seguida, foi realizado o ensaio com as adições de MNE. Os valores observados da variação de temperatura foram descontados da pasta REF para obter a elevação efetiva de temperatura. Baseando no aquecimento por convecção gerado pelas espiras na pasta de referência, variação de 3 °C, foi obtido uma elevação efetiva máxima de temperatura no valor de 20 °C para a pasta 0,25% MNE e de 33 °C para a pasta 0,50 % MNE em apenas 6 minutos de operação.

Tabela 15: Resultado do ensaio de indução magnética de calor

Amostra	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Varição de temperatura (°C)	Elevação efetiva (°C)
REF	25	28	3	-
0,25 % MNE	26	49	23	20
0,50 % MNE	27	63	36	33

Ao analisar a variação de temperatura por grama de nanopartículas, considerando o teor de ferro na análise de fluorescência de raios X, o resultado obtido foi de 620,86 °C/g para a concentração de 0,25 %, e 512,68 °C/g para a concentração de 0,50 %. Com relação a não linearidade do incremento de temperatura em função do aumento de carga, pode-se supor que devido a utilização dos mesmos parâmetros para os ensaios, a mesma quantidade de energia é aplicada ao sistema. Sendo assim, ao possuir um sistema com maior concentração de MNE, esta quantidade de energia será distribuída entre elas, fazendo com que haja uma menor quantidade de energia por nanopartícula, reduzindo os efeitos de relaxação unitários. Desta forma, mantendo o mesmo parâmetro para os dois sistemas, foi constatado que a concentração de 0,25 % apresentou maior eficiência de aquecimento, sendo esta então definida para a etapa de estudo de cenários de aplicação.

5.1.3 Estudo de propriedades químicas e morfológicas

Com a finalidade de visualizar os produtos de hidratação gerados com a cura das pastas nas diferentes idades, as amostras passaram por um processo de parada de hidratação em álcool isopropílico nas respectivas idades e armazenadas em dessecador até a realização do ensaio. A micrografia da pasta de referência teve destaque na idade de 7 dias, apresentando cristais bem definidos de portlandita em forma hexagonal, ilustrados na Figura 42.

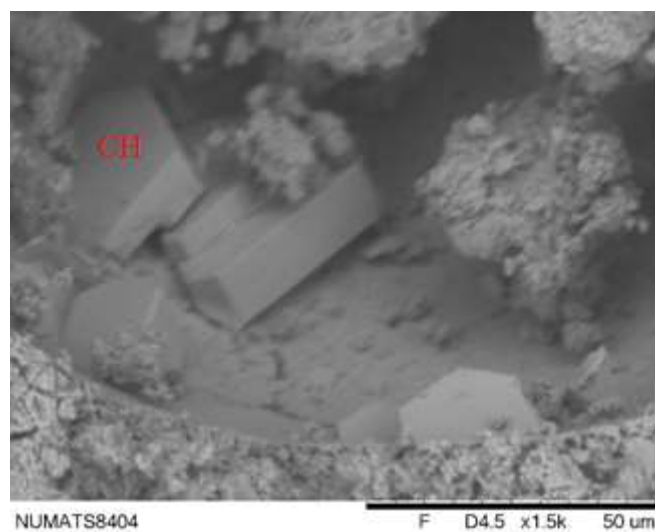


Figura 42: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta REF curada por 7 dias em 21°C

As micrografias da pasta 0,25 % MNE apresentaram o crescimento das agulhas de etringita com o avanço da idade de cura, além de ser possível a visualização da fase C-S-H, que se apresentaram com estrutura amorfa, conforme ilustrado na Figura 43.

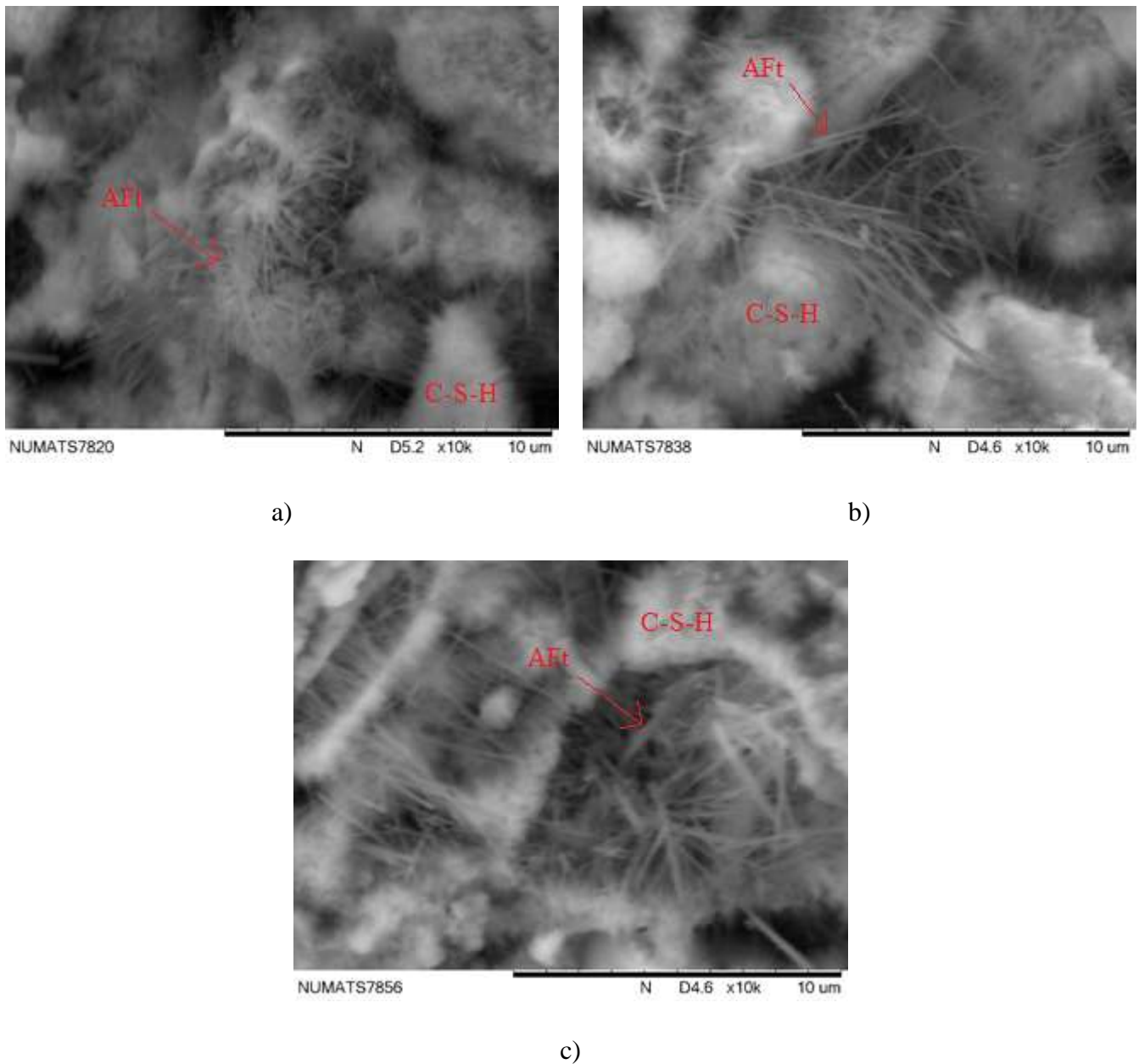


Figura 43: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta 0,25 % MNE curada por a) 1 dia, b) 3 dias e c) 7 dias em 21°C

As micrografias da pasta 0,50 % MNE apresentaram o crescimento das agulhas de etringita com o avanço da idade de cura até 3 dias, reduzindo na idade de 7 dias, além de ser possível a visualização da fase C-S-H, conforme ilustrado na Figura 44.

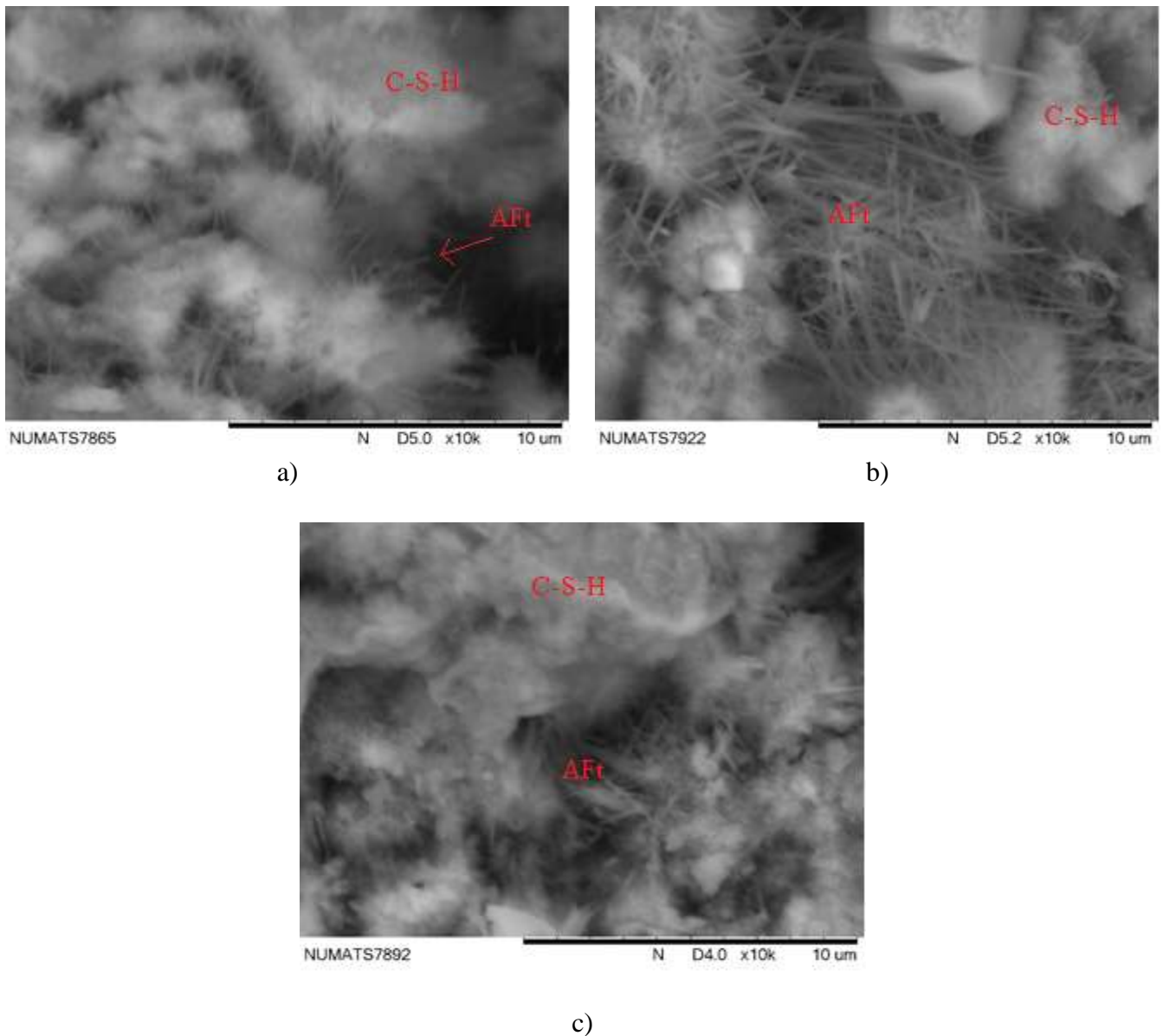


Figura 44: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta 0,50 % MNE curada por a) 1 dia, b) 3 dias e c) 7 dias em 21°C

O ensaio de calorimetria isotérmica foi executado objetivando realizar o acompanhamento da cinética de hidratação e assim observar possíveis efeitos de nucleação gerados pelas MNE. As curvas do ensaio de calorimetria isotérmica das pastas curadas a 25 °C em escala linear e logarítmica estão apresentadas nas Figura 45 e Figura 46, respectivamente. A Tabela 16 apresenta os dados dos períodos de indução e aceleração e o calor acumulado total das pastas.

Comparando as curvas em escala logarítmica, é possível notar que a pasta 0,25 % MNE foi a única que obteve uma leve elevação do fluxo de calor no período de aceleração, promovendo uma suave aceleração na reação de hidratação. Esta reação corresponde a precipitação de C-S-H e portlandita e o aumento de calor liberado pode estar relacionado a um possível efeito de nucleação das MNE. O período de pós-aceleração das três pastas foi muito parecido, diferenciando apenas para a pasta 0,25 % MNE, onde é possível observar o pico de formação do AFm. A pasta 0,50 % MNE foi a que apresentou menor taxa de aceleração e calor total acumulado, possivelmente relacionado ao excesso de MNE na pasta de cimento, resultando em aglomeração e redução do desempenho. O mesmo comportamento da pasta 0,50 % MNE pode ter sido observado por SIKORA *et al.* (2016), no qual apresentaram calorimetria de pastas de cimento com adição de 1 a 5% de nano Fe_3O_4 , não observando variação nas curvas com relação à referência.

Comparando os resultados observados nas curvas de calor acumulado e os parâmetros apresentados na Tabela 16, é possível notar que a pasta 0,25 % MNE teve a sua taxa de aceleração aumentada e seu período de aceleração encurtado, além do incremento do calor total acumulado. Estes parâmetros também suportam o possível efeito de nucleação induzido pelas MNE.

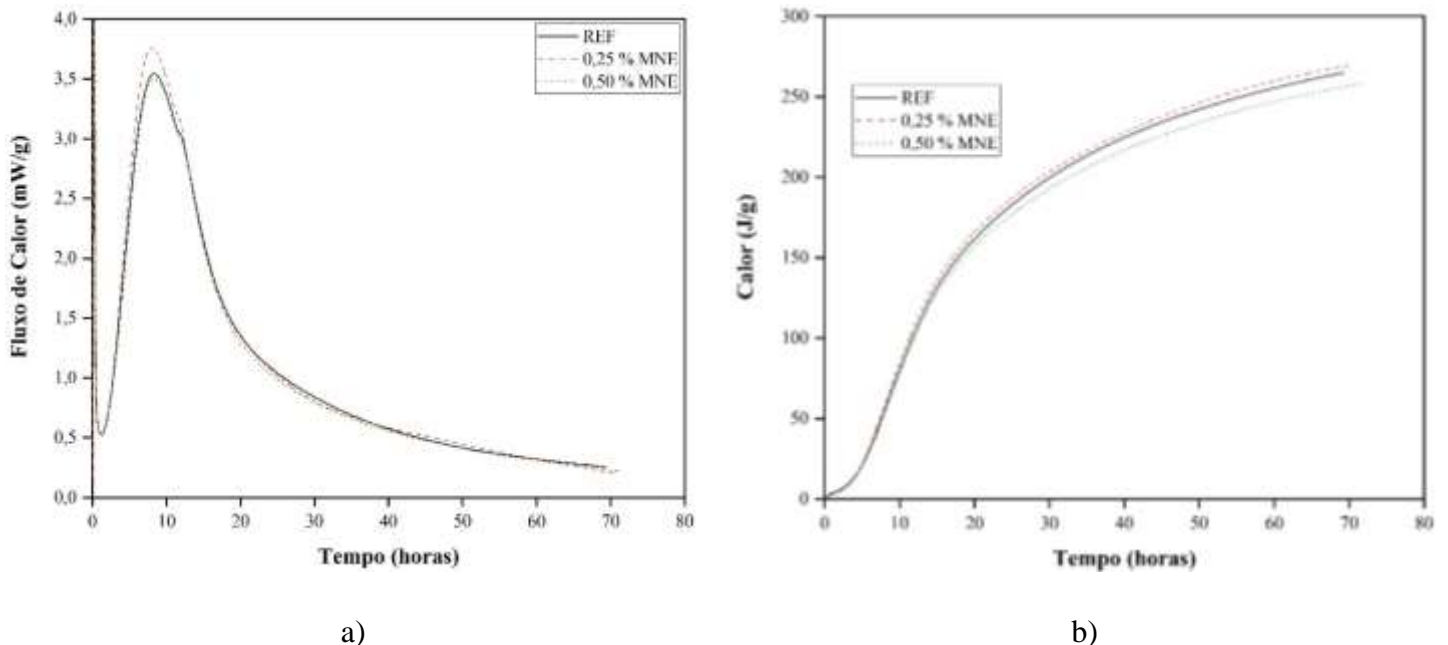
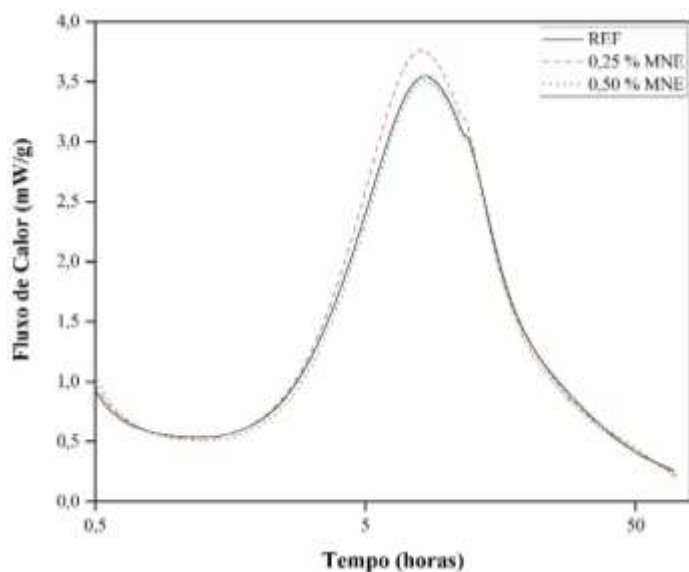
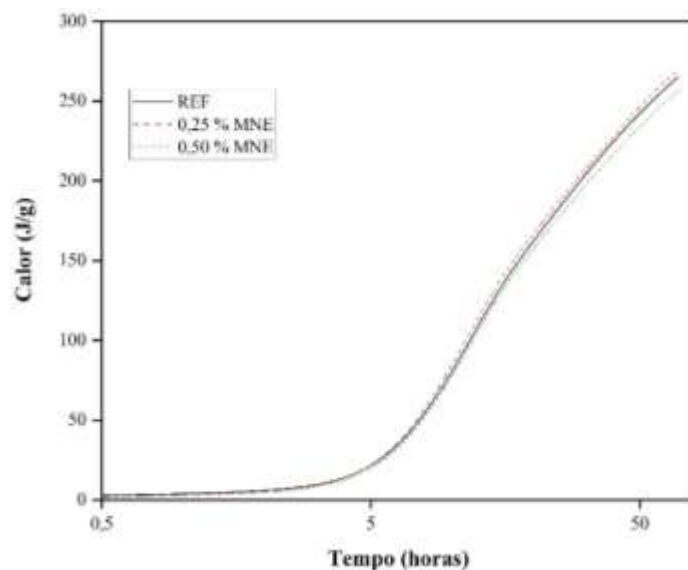


Figura 45: Resultado de ensaio de calorimetria isotérmica a 25 °C para as pastas REF, 0,25 % MNE e 0,50 % MNE a) curvas de fluxo de calor e b) curva de calor acumulado



a)



b)

Figura 46: Resultado de ensaio de calorimetria isotérmica a 25 °C para as pastas REF, 0,25 % MNE e 0,50 % MNE em escala logarítmica a) curvas de fluxo de calor e b) curva de calor acumulado

Tabela 16: Dados dos períodos de hidratação e do calor acumulado das pastas curadas na temperatura de 25 °C

Pasta de cimento	Período de indução			Período de aceleração			Calor total acumulado (J/g)
	Duração (h)	Fluxo de calor (mW/g)	Início (h)	Fim (h)	Taxa de aceleração (W/g.s)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	
REF	1,87	0,25	2,11	8,32	$1,78 \times 10^{-7}$	3,54	265,00
0,25 % MNE	1,89	0,21	2,15	8,06	$2,00 \times 10^{-7}$	3,76	269,62
0,50 % MNE	1,86	0,22	2,15	8,34	$1,75 \times 10^{-7}$	3,50	257,91

Da prova de conceito foi possível concluir que embora as partículas sintetizadas apresentassem núcleos nanométricos, a sua aglomeração resultante do não revestimento das partículas fez com que elas assumissem tamanho na escala micrométrica. Além disso foi comprovada a eficiência da síntese pelos ensaios de DRX e FRX, apresentando picos característicos de magnetita e teor de 97,38 % de óxido de ferro. Desta forma podemos classificar as partículas sintetizadas como magnetita nanoestruturada, uma vez

que possuem em sua estrutura interna núcleos nanométricos (menores do que 100 nm) e em sua estrutura externa tamanho médio em escala micro.

A pasta com adição de 0,25 % BWOC de MNE foi a que apresentou melhor eficiência de aquecimento por grama de nanopartícula, conforme observado no estudo da IMC. Esta também apresentou desempenho levemente superior no ensaio de calorimetria isotérmica, apresentando maior calor total acumulado e taxa de aceleração, além da redução do tempo de aceleração. Estes são indicativos de uma possível nucleação por parte da MNE. Acredita-se que resultados mais acentuados não foram observados devido o tamanho da partícula sintetizada ser na escala micro, reduzindo potencialmente a capacidade de nucleação e efeito fíler característico das nanopartículas.

5.2 Estudo de cenários de aplicação

Com base nos resultados discutidos pela prova de conceito, foram elaborados 3 possíveis cenários de aplicação para estudo e comparação da pasta REF com a pasta de melhor desempenho em relação a capacidade de aquecimento da prova de conceito, a pasta 0,25 % MNE. Os cenários consistem em um cenário de temperatura constante, onde não há aplicação de indução magnética de calor, e dois cenários com a aplicação do IMC, sendo um imediatamente após o bombeio e o outro no momento do *logging* de perfilagem. O primeiro cenário busca avaliar como a adição de MNE, por si só afeta as propriedades da pasta de cimento, com foco em observar algum efeito de nucleação. Os outros dois cenários buscam avaliar como o processo de IMC afeta as propriedades da pasta de cimento com a adição de MNE, com foco em observar algum efeito sinérgico entre incremento de temperatura e nucleação das partículas.

Dentro deste tópico serão abordados os resultados de caracterização dos materiais individuais, indução magnética de calor, estudo das propriedades químicas e morfológicas e ensaios de pasta em estado fresco e endurecido das pastas REF e 0,25 % MNE.

5.2.1 Caracterização dos materiais

A Figura 47 apresenta a curva de distribuição granulométrica do segundo saco de cimento Portland classe G batelada 45, das partículas recém-sintetizadas e após o processo de secagem.

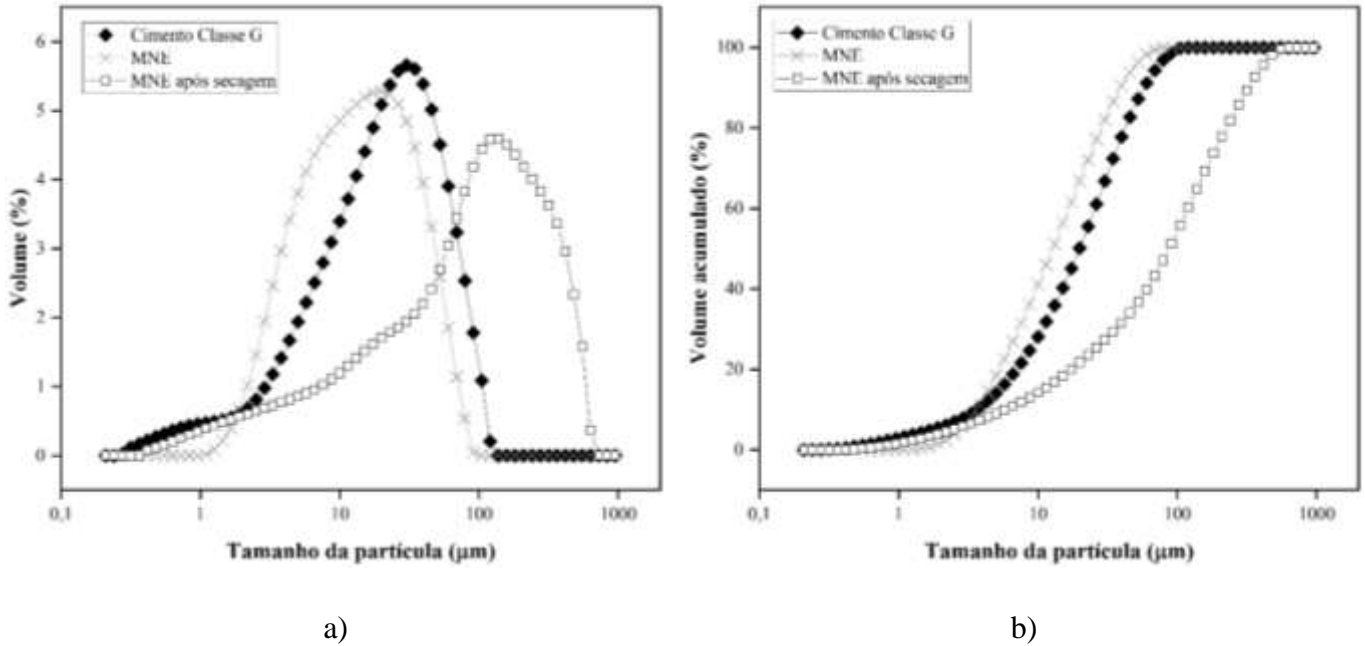


Figura 47: Resultado de ensaio de granulometria a) curva de distribuição granulométrica e b) curva de distribuição acumulada

A análise mostrou que 50 % das partículas de cimento, $d(0,5)$, apresentaram tamanho menor do que 19,89 µm e média ponderada do volume de 25,89 µm.

A análise da MNE apresentou uma distribuição mais dispersa, com pico de 22,9 µm, o que era esperado, devido ao maior volume de síntese realizada, permitindo uma maior flutuação no resultado final. O valor de $d(0,5)$ obtido foi de 12,78 µm.

A análise da MNE após secagem apresentou uma distribuição ainda mais dispersa, com pico de 138,038 µm, o que era esperado, devido a maior aglomeração gerada durante o processo de secagem. O valor de $d(0,5)$ obtido foi de 87,69 µm. Um resumo desta análise é apresentado na Tabela 17.

Tabela 17: Análise de distribuição granulométrica

Material	d(0,1) (μm)	d(0,5) (μm)	d(0,9) (μm)	Média ponderada (μm)
Cimento	3,63	19,89	57,69	25,89
MNE	3,60	12,78	39,07	17,57
MNE após secagem	5,83	87,69	323,79	128,08

A massa específica média obtida do segundo saco de cimento Portland classe G foi de $3,18 \text{ g/cm}^3$ com desvio padrão de $0,0006 \text{ g/cm}^3$. O mesmo valor foi obtido para o saco 1, o que era esperado, uma vez que ambos os sacos se tratam da mesma batelada de cimento.

O óxido de ferro obteve massa específica média de $3,65 \text{ g/cm}^3$ com desvio padrão de $0,0041 \text{ g/cm}^3$. Com relação à primeira síntese, houve um pequeno aumento (4,29 %), provavelmente devido o processo de síntese não ser tão preciso, permitindo pequenas variações entre as diferentes sínteses.

O difratograma das nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas para o estudo de cenários de aplicação, representado na Figura 48, também apresentou picos característicos de magnetita (Fe_3O_4). O tamanho do cristalito calculado pela fórmula de Scherrer foi de 44 nm para as nanopartículas, comprovando que se trata de partículas de núcleo nanométrico. O refinamento Rietveld obteve χ^2 de 1,12 e wRp de 0,078

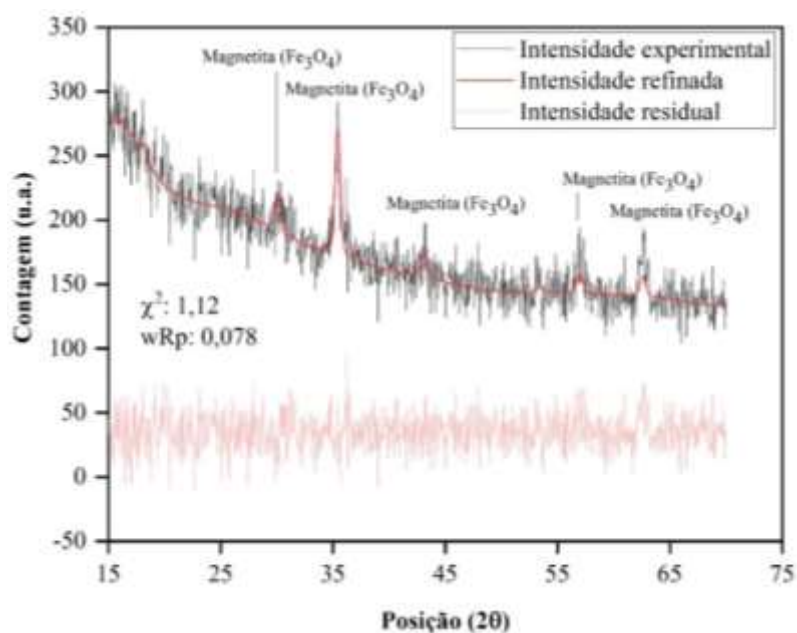


Figura 48: Difratograma das MNE sintetizadas para o estudo de cenários de aplicação

A análise de perda ao fogo do segundo saco de cimento classe G realizada em triplicata, resultou em uma média de 1,43 % de perda de massa ficando abaixo do valor máximo de 3 % estipulado pela ABNT NBR 9831 (ABNT, 2020). A diferença máxima obtida entre as medições foi de 0,19 %, estando conforme com o valor máximo de 0,23 % estipulado pela norma AMN NM 18 (AMN, 2012). O aumento da perda de massa do saco 2 em relação ao saco 1 é referente a pré hidratação que ocorreu devido ao armazenamento do saco, entretanto este valor é aceitável pela norma, não sendo necessário a substituição do cimento.

A caracterização química por fluorescência de raios X do segundo saco de cimento Portland apresentado na Tabela 18 obteve 68,62 % de óxido de cálcio, 15,59 % de óxido de silício, 5,90 % de óxido de ferro e 3,43 % de óxido de alumínio. Para a partícula sintetizada, a análise registrou 86,87 % de óxido de ferro, 8,29 % de cloro e outros óxidos em menor quantidade. Esta variação com relação à amostra sintetizada na prova de conceito pode ter sido ocasionada pela síntese ter sido realizada em maior volume, possivelmente, tendo obtido menor rendimento e devido a maior dificuldade de lavagem da amostra produzida em grande escala.

Tabela 18: Análise de fluorescência de raios X do segundo saco de cimento Portland

Óxido	Teor (%) Cimento	Teor (%) MNE
CaO	68,62	0,33
SiO ₂	15,59	1,41
Fe ₂ O ₃	5,90	86,87
SO ₃	3,74	2,61
Al ₂ O ₃	3,43	-
K ₂ O	0,62	-
SrO	0,28	-
TiO ₂	0,23	-
MnO	0,068	0,22
ZnO	0,047	0,27
CuO	0,021	-
Cl	-	8,29
Perda ao fogo	1,43	-

A análise termogravimétrica do segundo saco de cimento, apresentada na Figura 49, destaca três principais faixas de perda de massa. Até a temperatura de 330 °C, temos uma perda de massa referente a desidratação dos silicatos, aluminatos e gesso, somando

um total de 1,14 %. Entre 330 °C e 450 °C, temos o segundo pico referente a perda de massa pela desidroxilação do hidróxido de cálcio, acrescentando 0,22 % de perda de massa. De 450 °C a 650 °C temos a descarbonatação do carbonato de cálcio e sobras do processo de clínquerização com redução de 1,06 % da massa. Ao final do ensaio, a amostra teve uma perda de massa total de 2,55 %. Esta maior variação da perda de massa em relação ao saco 1 pode estar associada a principalmente a maior carbonatação observada.

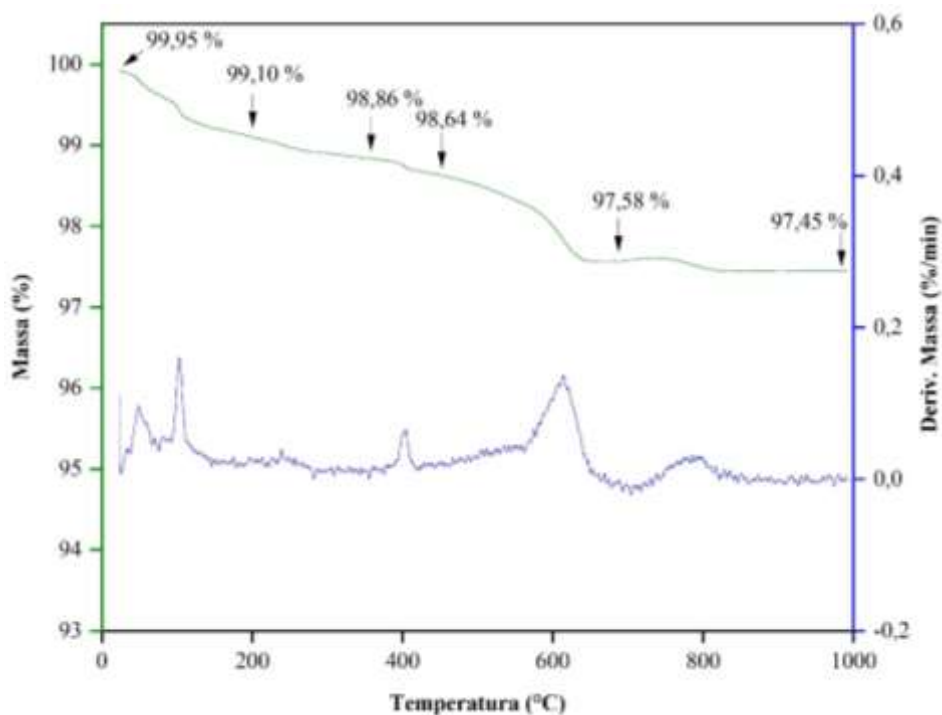


Figura 49: Curvas de análise termogravimétrica e derivada do segundo saco de cimento Portland classe G

Com o intuito de avaliar a morfologia e composição das MNE aglomeradas e redispersas, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. A amostra aglomerada se trata da MNE após a secagem. A outra amostra passou por um processo de redispersão em álcool isopropílico com aplicação de ultrassom por 5 minutos.

As micrografias da MNE após a secagem e após a redispersão estão ilustradas na Figura 50. Para a amostra após a secagem, foi possível visualizar aglomerados de tamanho maior do que 50 μm , apresentados na Figura 50a e b, em concordância com o observado na análise de granulometria. Para a amostra após a redispersão, foi possível visualizar a redução de tamanho dos aglomerados para partículas menores que 3 μm e a manutenção

de outras partículas em aglomerados menores, apresentados nas Figura 50c e d. Estes resultados mostram que mesmo após a secagem do material, é possível obter uma redispersão.

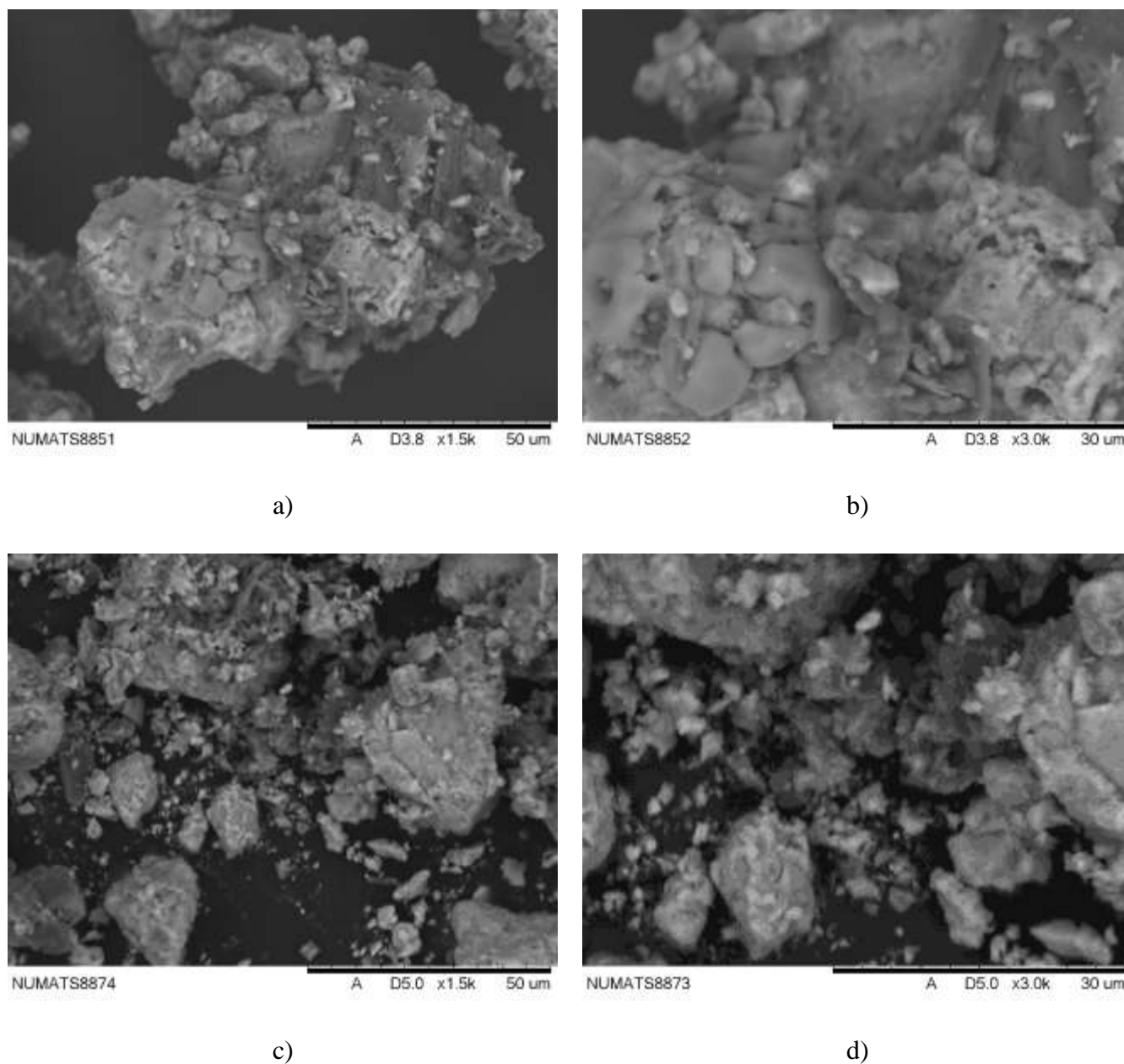
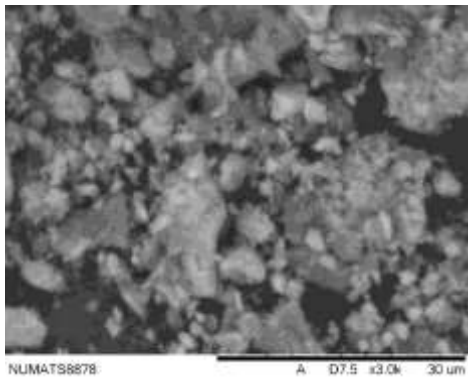
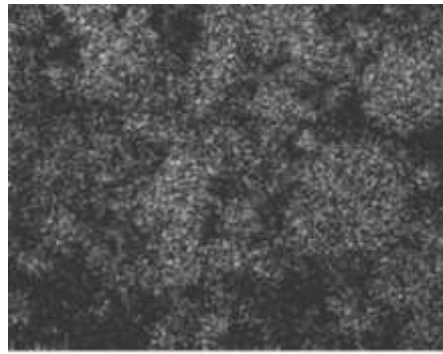


Figura 50: Micrografia por elétrons retroespalhados de MNE após a secagem em a) 1.500x e b) 3.000x e MNE após redispersão em c) 1.500x e d) 3.000x

Adicionalmente foi realizado um mapeamento com espectrometria por energia dispersiva de raios X na amostra após a redispersão para obtenção de sua composição química. A Figura 51 mostra o mapeamento de ferro na área total da micrografia em 3.000x, comprovando que a maioria dos elementos integrantes da amostra se trata do elemento Fe.

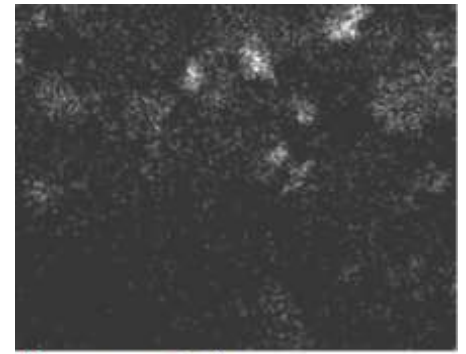


a)



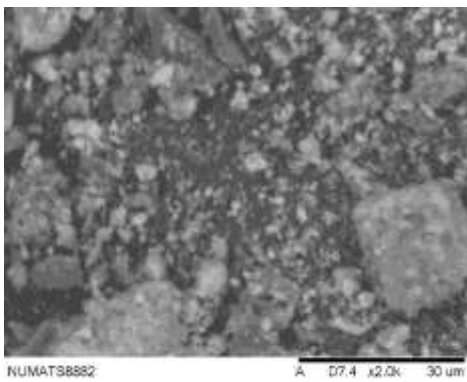
Mapeamento de Fe

b)

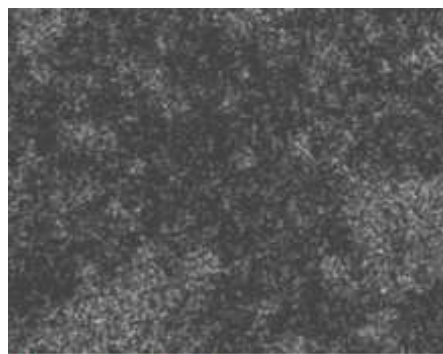


Mapeamento de Cl

c)

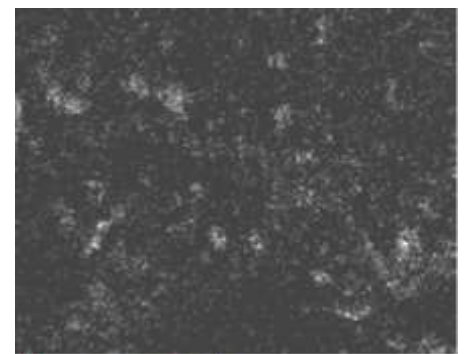


d)



Mapeamento de Fe

e)



Mapeamento de Cl

f)

Figura 51: Micrografias a,d) por elétrons retroespalhados e mapeamentos por energia dispersiva de raios X de b,e) ferro e c,f) cloro

A análise pontual da partícula aglomerada, ilustrada na Figura 52, apresentou 76,14 % de ferro, 22,29 % de oxigênio, 0,71 % de sódio e 0,34 % de cloro, confirmando o resultado obtido pela análise de FRX, no qual apresentou uma pequena porcentagem de Cl, um dos elementos dos reagentes utilizados para a síntese.

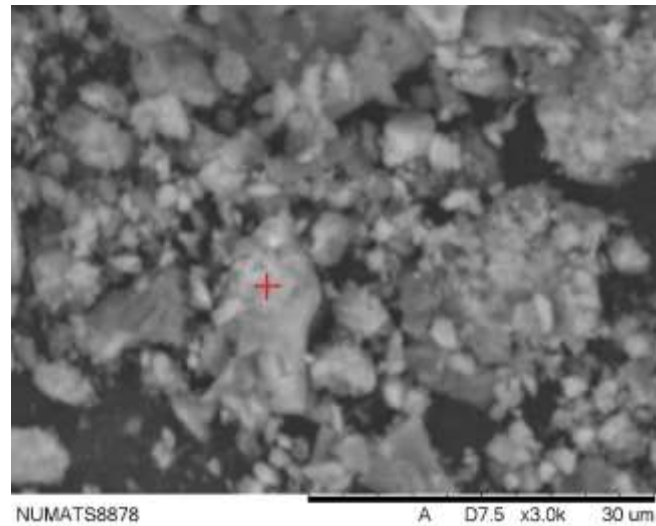


Figura 52: Micrografia por elétrons retroespalhados e análise pontual por energia dispersiva de raios X

5.2.2 Estudo da indução magnética de calor

O ensaio de IMC para o estudo de cenários de aplicação foi realizado para as pastas REF e 0,25 % MNE. Após a mistura, as pastas foram transferidas para o porta amostra e resfriadas até a temperatura de início do ensaio. Neste bloco, a pasta se manteve resfriada através do uso de um sistema de resfriamento que circulava a água resfriada pelas paredes internas do porta amostra.

O resultado da IMC para o estudo de cenários de aplicação esta listado na Tabela 19. Não houve alteração da temperatura para a pasta REF, devido ao sistema de resfriamento, no qual permitia a circulação de água a 8 °C pelas paredes internas do porta amostra. A pasta 0,25 % MNE obteve uma variação de 15 °C em 8 minutos de exposição ao campo magnetico.

Tabela 19: Resultado do ensaio de indução magnética de calor para o estudo de cenários de aplicação

Amostra	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Varição de temperatura (°C)	Elevação efetiva (°C)
REF	9	9	0	-
0,25 % MNE	9	24	15	15

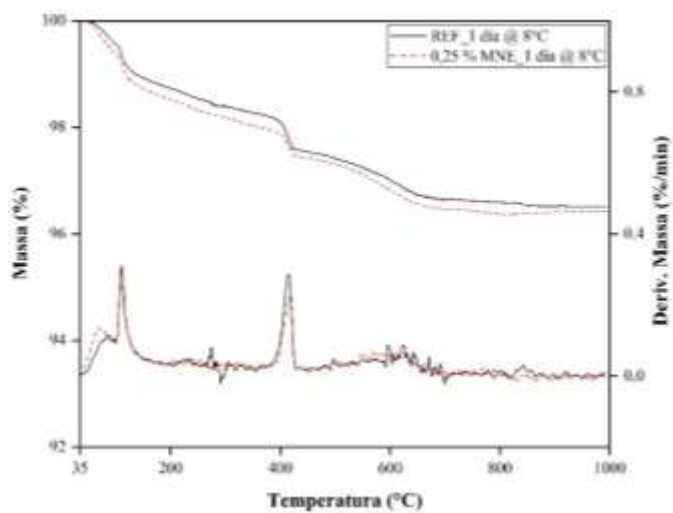
Ao analisar a variação de temperatura por grama de nanopartículas, considerando o teor de ferro na análise de fluorescência de raios X, o resultado obtido foi de 521,98 °C/g para a concentração de 0,25 % MNE. Este valor aponta uma redução na capacidade de aquecimento desta amostra quando comparado ao resultado obtido na prova de conceito, possivelmente devido às partículas estarem submetidas a condições mais desafiadoras para o aquecimento da pasta através do sistema de resfriamento, que não foi utilizado para a prova de conceito.

5.2.3 Simulação de IMC - Estudo de propriedades químicas e morfológicas

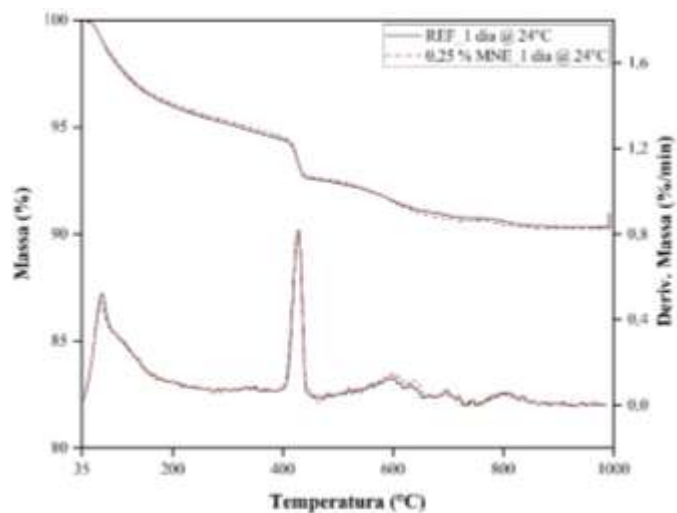
Com a finalidade de identificar, quantificar e visualizar os produtos de hidratação gerados com a cura das pastas nas diferentes idades, as amostras passaram por um processo de parada de hidratação em álcool isopropílico nas respectivas idades e armazenadas em dessecador até a realização dos ensaios. Foram realizados nesta etapa os ensaios de análise termogravimétrica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e calorimetria isotérmica.

As curvas de perda de massa das amostras curadas em 1, 3 e 7 dias nas temperaturas de 8 °C e 24 °C estão apresentadas na Figura 53. Para melhor interpretação dos dados, as massas foram normalizadas da base de massa calcinada de amostra em base de massa inicial de cimento após a isoterma de 35 °C. É possível observar o aumento da perda de massa com o avanço da idade para todas as pastas, resultante do avanço das reações de hidratação. Entre elas, somente na idade de 3 dias, a pasta REF curada em 8 °C apresentou maior perda de massa em relação à 0,25 % MNE.

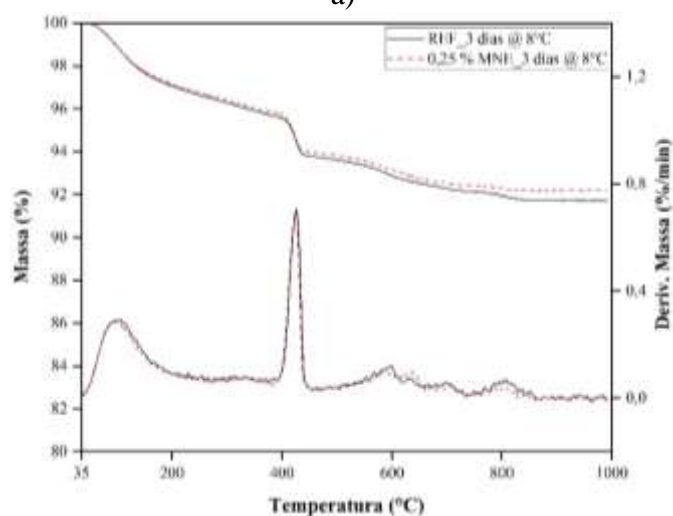
Nas curvas de derivada de massa das pastas em 1 dia é possível observar os picos sobrepostos de desidratação de etringita em aproximadamente 70 °C e da desidratação de C-S-H em aproximadamente 115 °C. Nas demais idades estes picos se sobrepõem ainda mais. Na faixa de aproximadamente 400 a 450 °C é possível observar o pico referente a desidroxilação de CH. Por volta de 600 °C é possível notar o pico referente à descarbonatação do CaCO₃. Tanto na cura realizada em 8 °C, quanto em 24 °C, as pastas apresentaram praticamente os mesmos resultados entre si, indicando grau de hidratação semelhante.



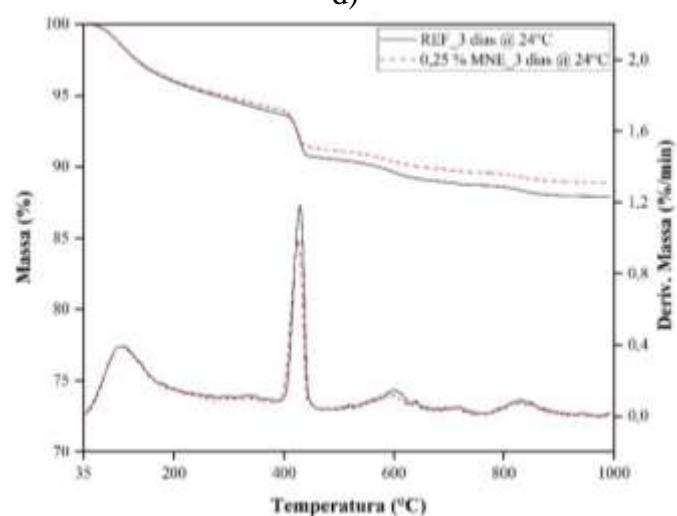
a)



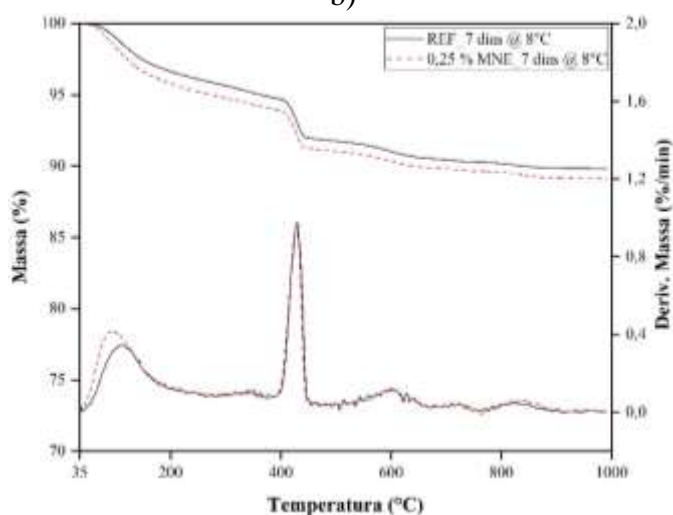
d)



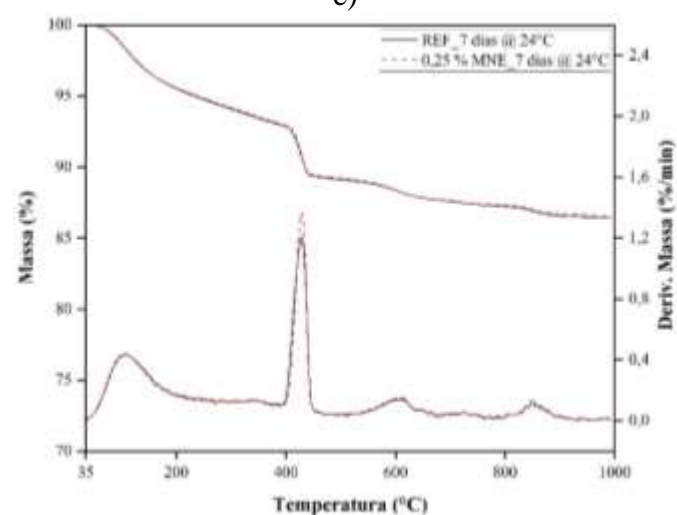
b)



e)



c)



f)

Figura 53: Curvas de TG e DTG das pastas curadas em 8 °C nas idades de a) 1 dia, b) 3 dias, c) 7 dias, e curadas em 24 °C nas idades d) 1 dia, e) 3 dias e f) 7 dias

A Tabela 20 e Tabela 21 apresentam os teores de água combinada total, água combinada sem o CH, CH e CaCO₃ das pastas nas diversas idades para as pastas curadas em 8 °C e 24 °C, respectivamente. Os resultados comprovam o aumento dos produtos de hidratação com o avanço das idades, podendo destacar uma elevação em todos os teores, resultado da direta influência da temperatura no processo de hidratação para as pastas curadas em 24 °C. A água combinada total é referente a combinação com os produtos de hidratos.

Analisando a Tabela 20, embora a pasta 0,25 % MNE tenha apresentado menor teor de CH em 1 dia, ao final do 7º dia ela já apresentava o mesmo teor que a pasta REF. Analisando o teor de água combinada total observa-se um comportamento similar, com um leve incremento dos produtos de hidratos para a pasta 0,25 % MNE, uma vez que o teor de CH foi o mesmo para as duas pastas na idade de 7 dias.

Tabela 20: Teores dos produtos de hidratação das pastas curadas em 8 °C nas diversas idades

Amostra	Idade (dias)	Água combinada total (%)	Água combinada sem o CH (%)	CH (%)	CaCO₃ (%)
REF	1	2,49	1,74	3,06	2,06
	3	6,66	4,48	8,98	3,81
	7	8,88	5,54	13,72	3,33
0,25 % MNE	1	2,62	2,01	2,51	2,20
	3	6,43	4,31	8,72	3,58
	7	9,75	6,42	13,70	3,10

Analisando a Tabela 21, devido a flutuação dos resultados nas diversas idades, pode-se supor que nesta temperatura até a idade de 7 dias a adição de 0,25 % de MNE não influencia no processo de hidratação, obtendo praticamente o mesmo grau de hidratação para ambas as pastas, o que sugere que a influência da temperatura é muito maior do que uma possível influência de nucleação das MNE incorporadas na pasta.

Tabela 21: Teores dos produtos de hidratação das pastas curadas em 24 °C nas diversas idades

Amostra	Idade (dias)	Água combinada total (%)	Água combinada sem o CH (%)	CH (%)	CaCO₃ (%)
REF	1	8,10	5,90	9,03	4,29
	3	10,47	6,80	15,08	4,31
	7	12,17	7,78	18,06	3,94
0,25 % MNE	1	8,08	5,68	9,86	4,65
	3	9,69	6,32	13,85	3,31
	7	12,10	7,66	18,27	4,06

A Figura 54 e Figura 55 apresentam os difratogramas das pastas curadas nas 3 idades (1, 3 e 7 dias) nas temperaturas de 8 °C e 24 °C, respectivamente.

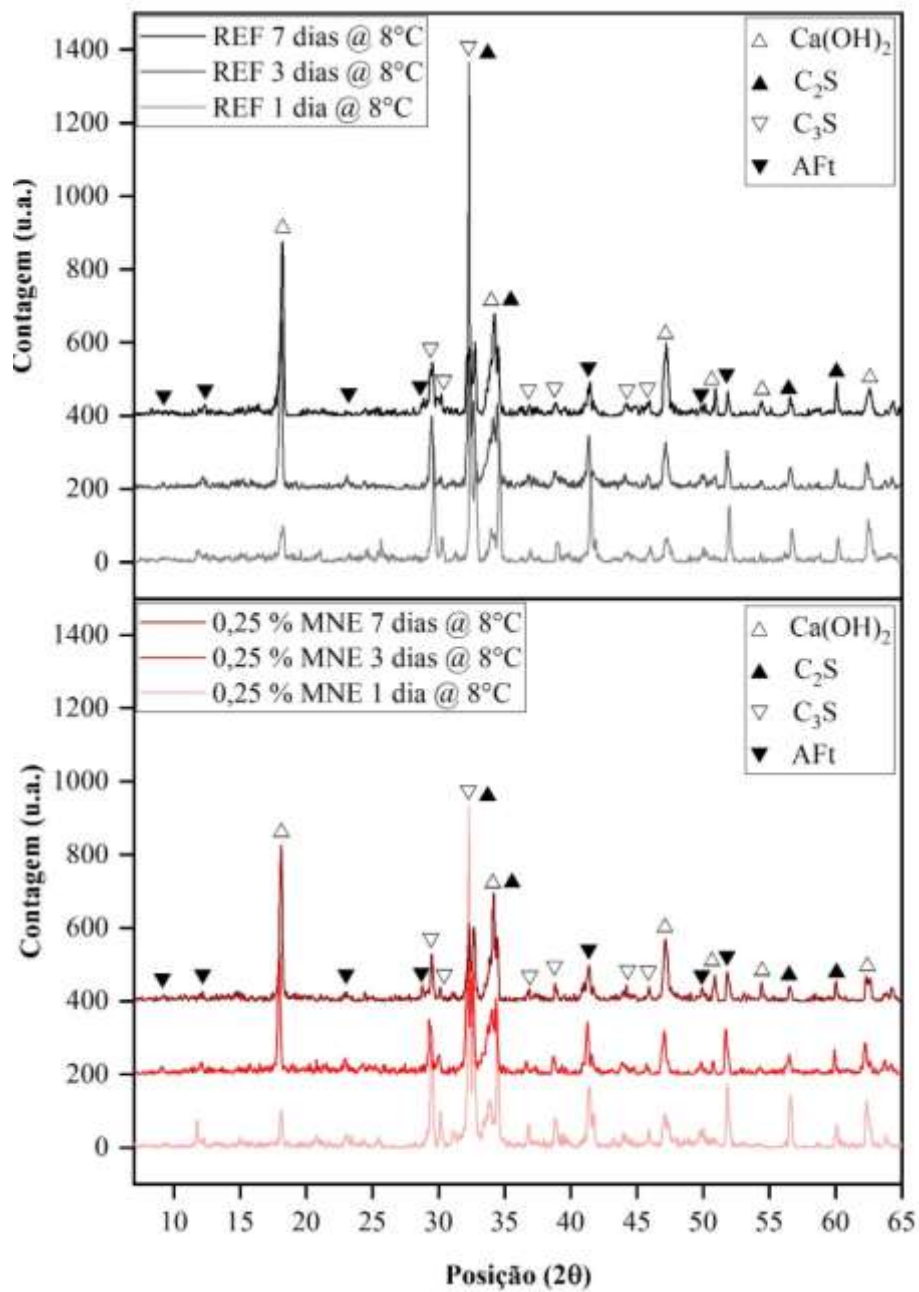


Figura 54: Difratoograma das pastas curadas nas idades de 1, 3 e 7 dias em 8 °C

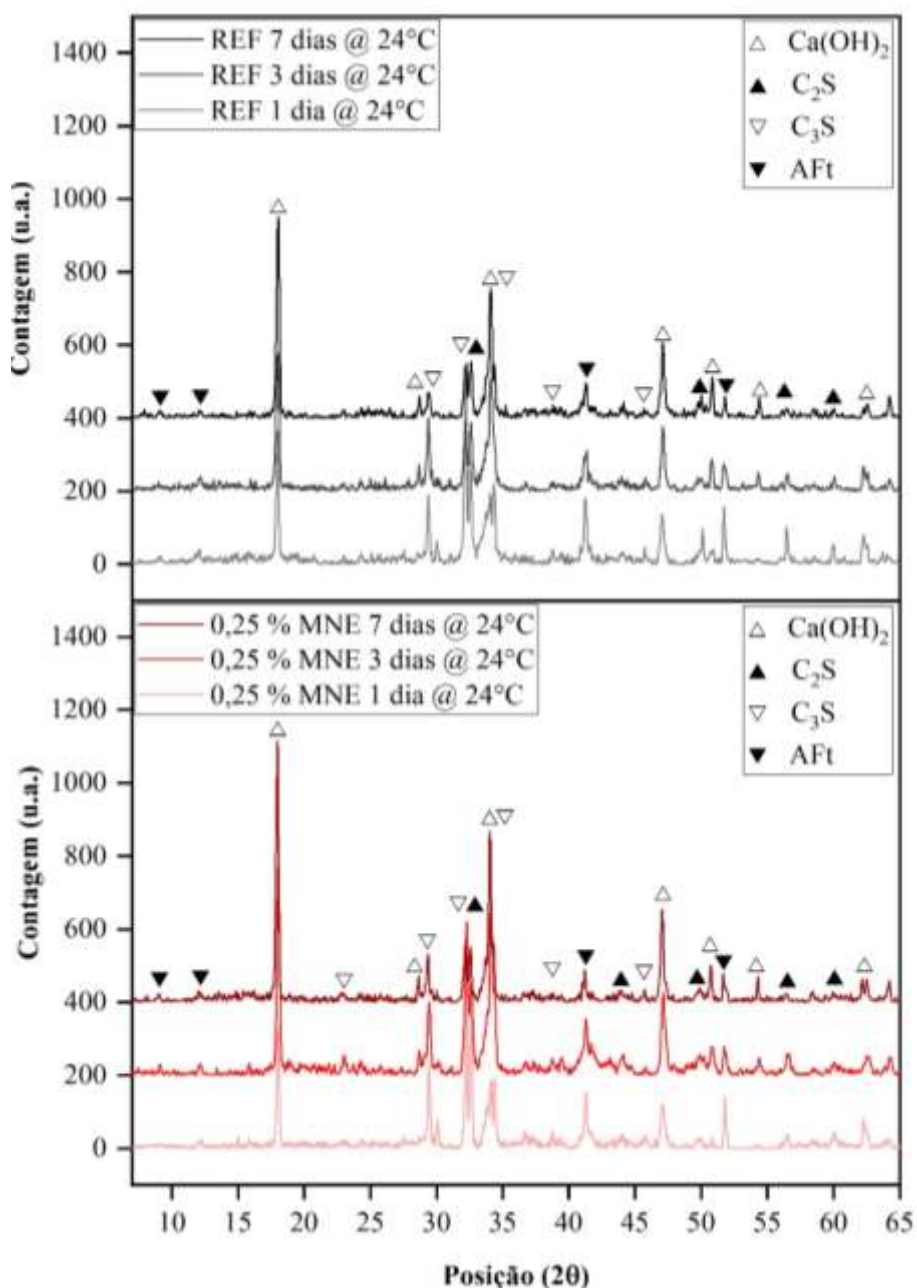
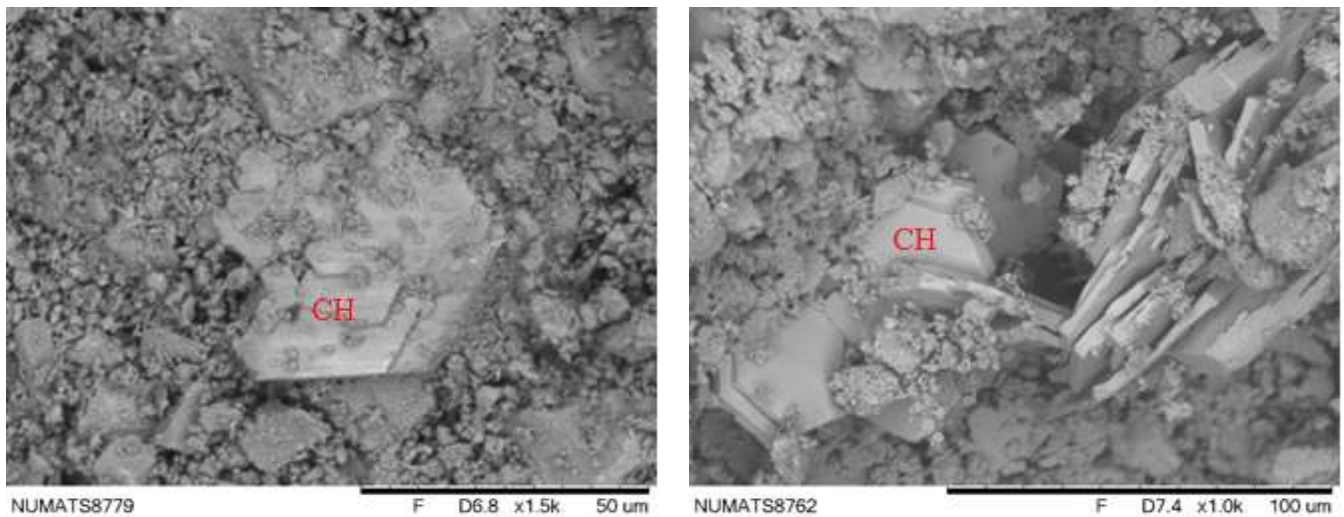


Figura 55: Difratoograma das pastas curadas nas idades de 1, 3 e 7 dias em 24 °C

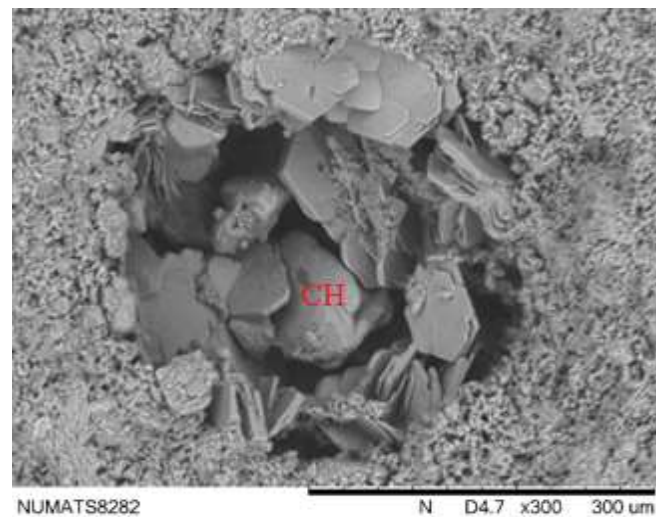
Os difratogramas apresentaram os principais constituintes do cimento (C₂S e C₃S) e os produtos de hidratação (portlandita e etringita) em todas as idades. Não foram observados picos de Fe-etringita nos difratogramas.

As micrografias da pasta REF nas idades 1, 3 e 7 dias curadas em 8 °C apresentaram imagens dos produtos de hidratação, conforme ilustrado na Figura 56. Em todas as amostras foi possível visualizar a presença de portlandita.



a)

b)



c)

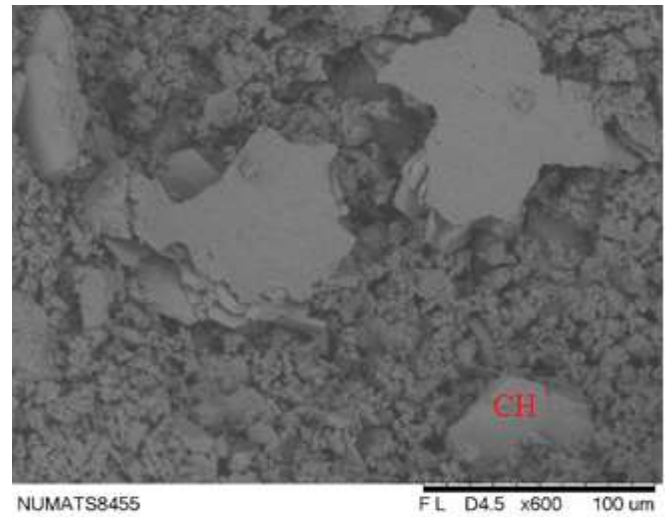
Figura 56: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta REF curada a 8 °C em a) 1 dia, b) 3 dias e c) 7 dias

As micrografias da pasta 0,25 % MNE nas idades 1, 3 e 7 dias curadas em 8 °C estão ilustradas na Figura 57. Em todas as amostras foi possível visualizar os produtos de hidratação, sendo na amostra de 1 dia encontrada etringita e nas demais portlandita.

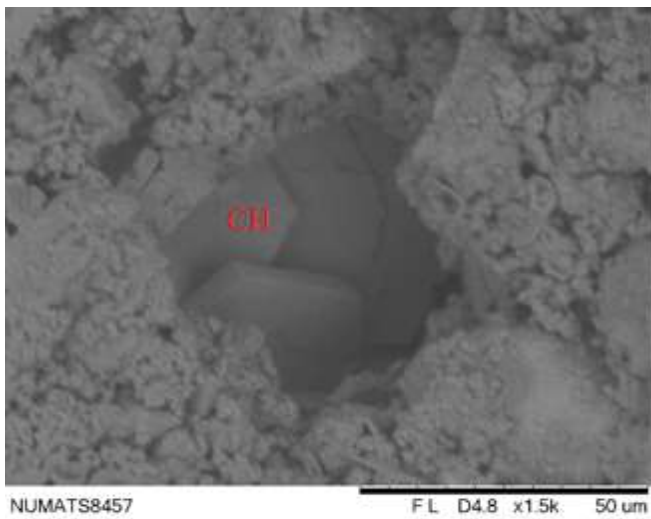
A análise química pontual do aglomerado de MNE visualizado na pasta de 7 dias, na Figura 57d confirmou a sua composição química com 35,49 % de O e 27,54 % de Fe através de espectrometria por energia dispersiva de raios X. A análise da amostra não apresentou alumínio na composição.



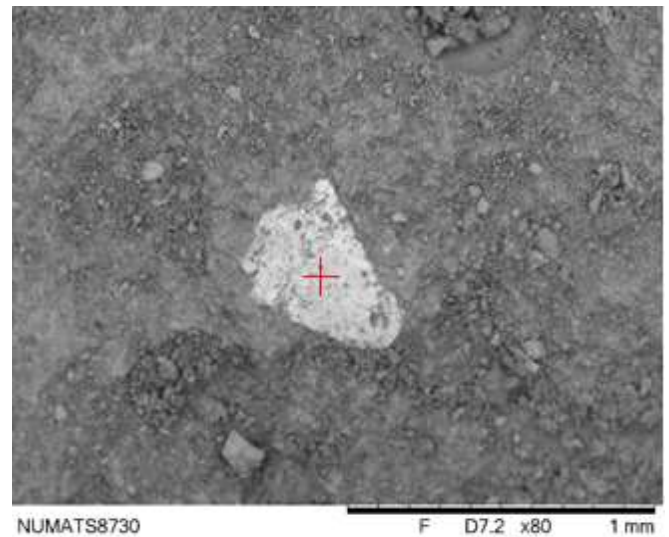
a)



b)



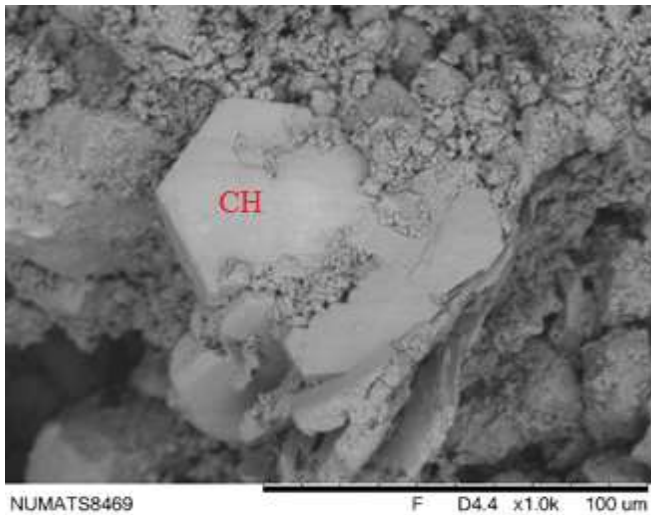
c)



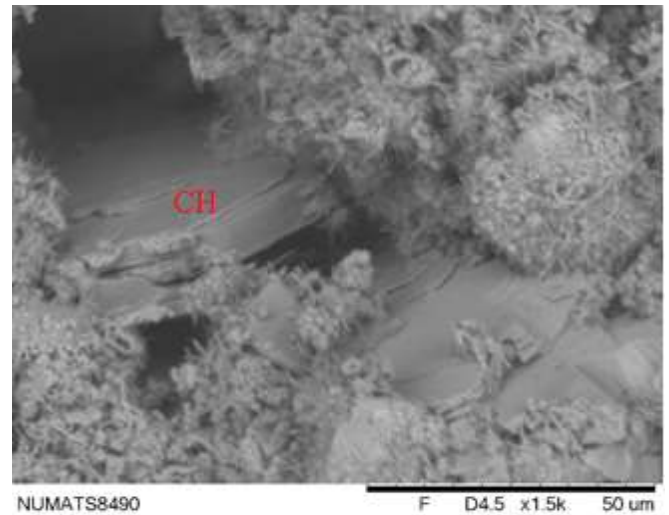
d)

Figura 57: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta 0,25 % MNE curada a 8 °C em a) 1 dia, b) 3 dias, c) 7 dias e d) aglomerado de MNE visualizado na pasta de 7 dias

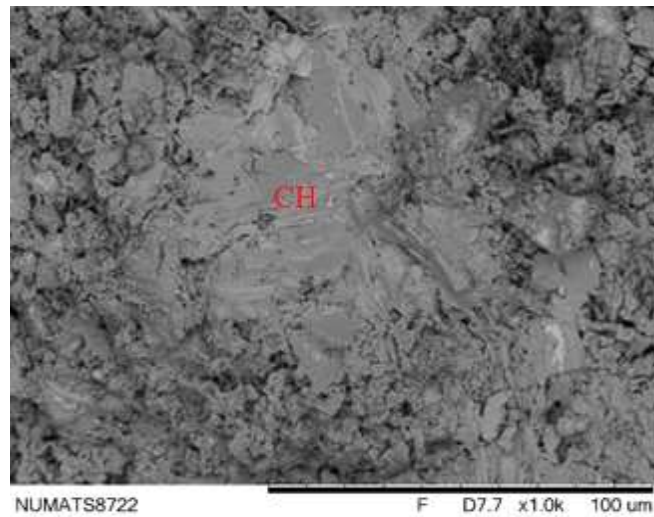
As micrografias da pasta REF nas idades 1, 3 e 7 dias curadas em 24 °C apresentaram imagens dos produtos de hidratação, conforme ilustrado na Figura 58. Em todas as amostras foi possível visualizar portlandita. A etringita foi visualizada nas idades de 3 e 7 dias, observando um pequeno aumento em seu tamanho com o avanço das idades.



a)



b)

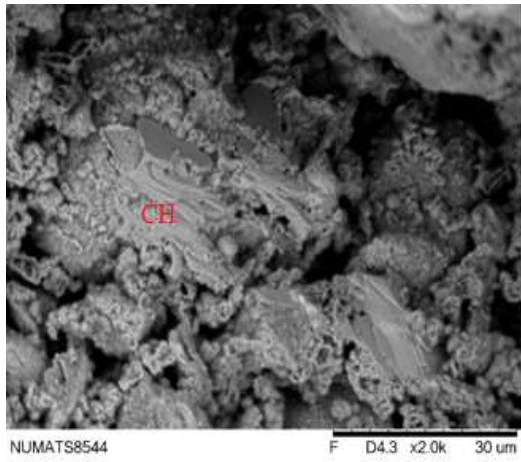


c)

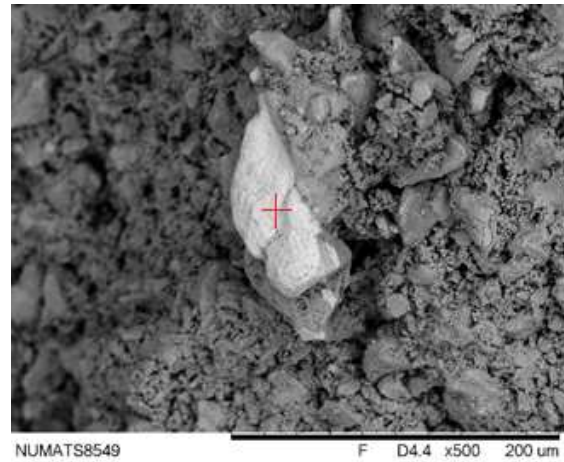
Figura 58: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta REF curada a 24 °C em a) 1 dia, b) 3 dias e c) 7 dias

As micrografias da pasta 0,25 % MNE nas idades 1, 3 e 7 dias curadas em 24 °C apresentaram imagens dos produtos de hidratação, conforme ilustrado na Figura 59. Em todas as amostras foi possível visualizar portlandita, e nas amostras de 3 e 7 dias foi encontrada etringita, sendo observado uma melhor definição das agulhas na amostra de 7 dias. Também foi possível visualizar um aglomerado de MNE em todas as pastas, variando de 140 a 600 μm , sendo confirmada a sua composição com 44,63 % de O e 42,37 % de Fe para a pasta de 1 dia, 51,88 % de O e 31,86 % de Fe para a pasta de 3

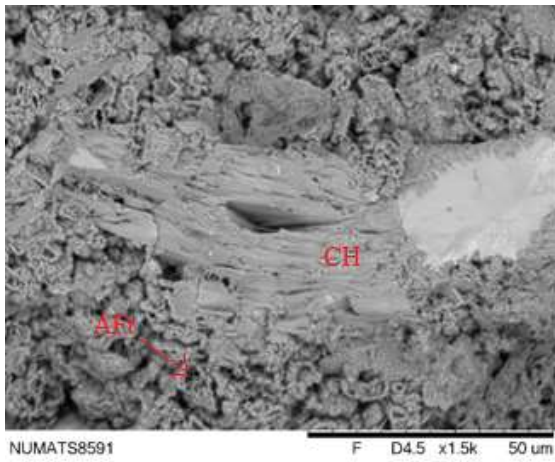
dias, e 28,49 % de O e 46,02 % de Fe para a pasta de 7 dias através de espectrômetria por energia dispersiva de raios X.



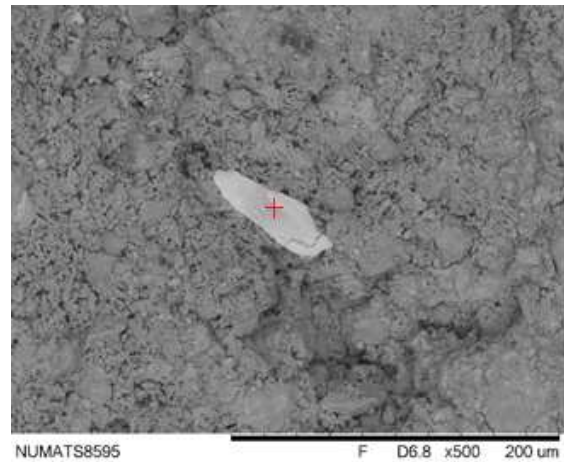
a)



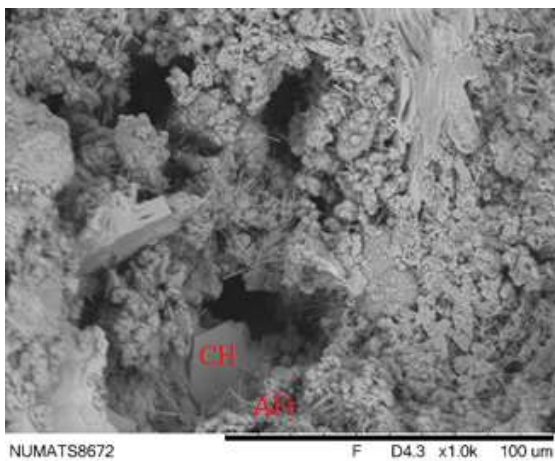
b)



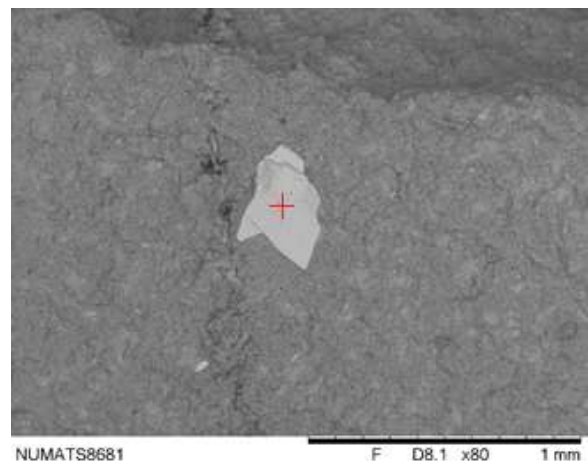
c)



d)



e)



f)

Figura 59: Micrografia por elétrons retroespalhados da pasta 0,25 % MNE curada a 24 °C em a) 1 dia, c) 3 dias e e) 7 dias, e visualização de aglomerados de MNE nas pastas em b) 1 dia, d) 3 dias e f) 7 dias

Adicionalmente foi observado a formação de etringita e portlandita ao redor dos aglomerados de MNE, sendo melhor visualizados na pasta com 7 dias em 24 °C, conforme ilustrado na Figura 60.

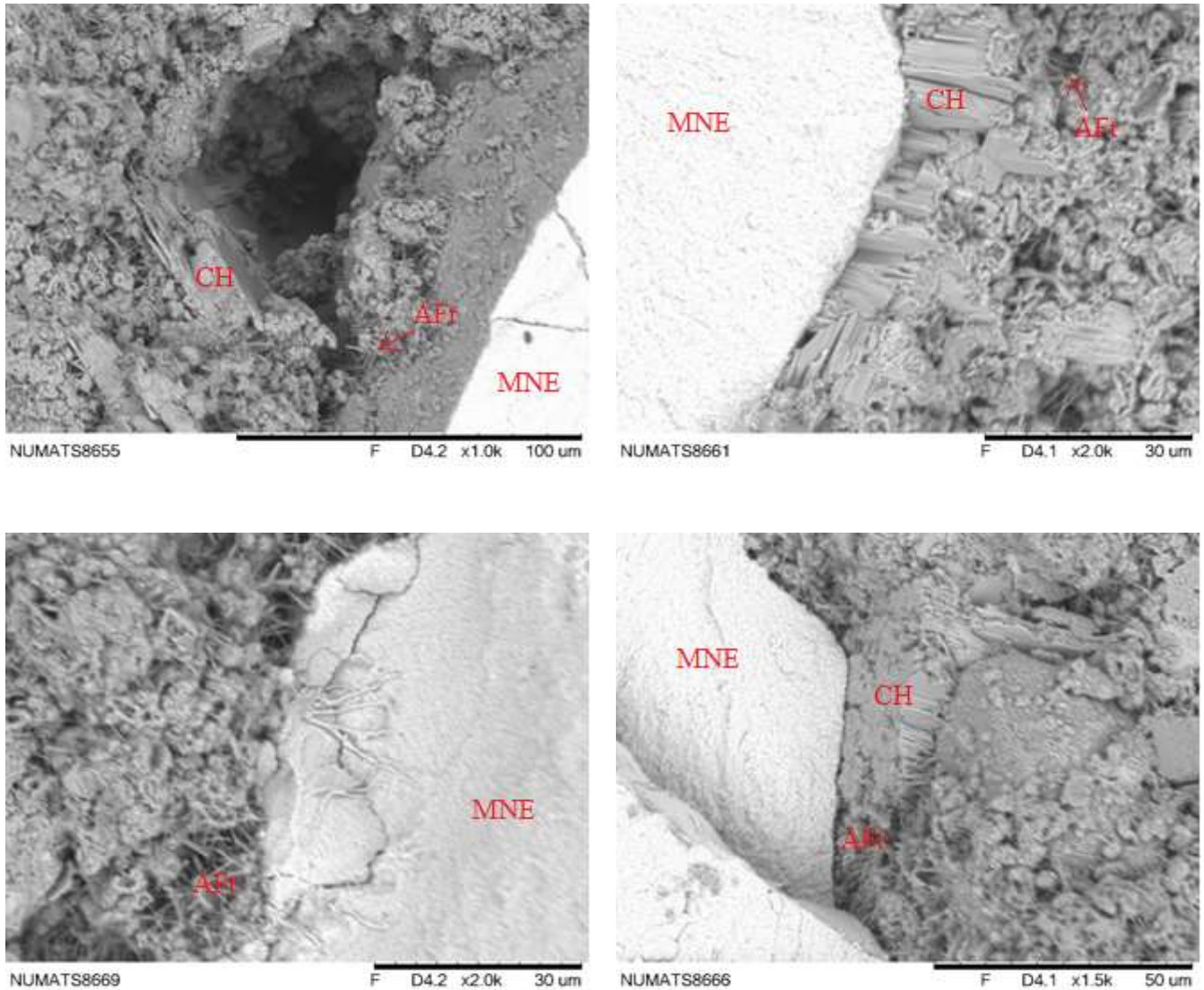


Figura 60: Visualização dos produtos de hidratação formados ao redor de um aglomerado de MNE através de micrografia por elétrons retroespalhados

As curvas do ensaio de calorimetria isotérmica das pastas curadas a 24 °C em escala linear e logarítmica estão apresentadas nas Figura 61 e Figura 62, respectivamente. A Tabela 22 apresenta os dados dos períodos de indução e aceleração e o calor acumulado total das pastas.

Comparando as curvas em escala logarítmica, é possível observar que a pasta com adição de MNE teve o período de indução iniciado após o da pasta de referência. Os períodos de aceleração e pós-aceleração das duas pastas foi muito parecido, diferenciando apenas para a pasta REF, onde é possível observar um leve incremento no fluxo de calor no período de aceleração.

Comparando os resultados observados nas curvas de calor acumulado e os parâmetros apresentados na Tabela 22, é possível notar que o desempenho das pastas foi muito parecido, o que confirma os resultados obtidos na análise termogravimétrica. O aumento no tamanho das partículas sintetizadas nesta etapa pode ter influenciado a eficiência do efeito de nucleação.

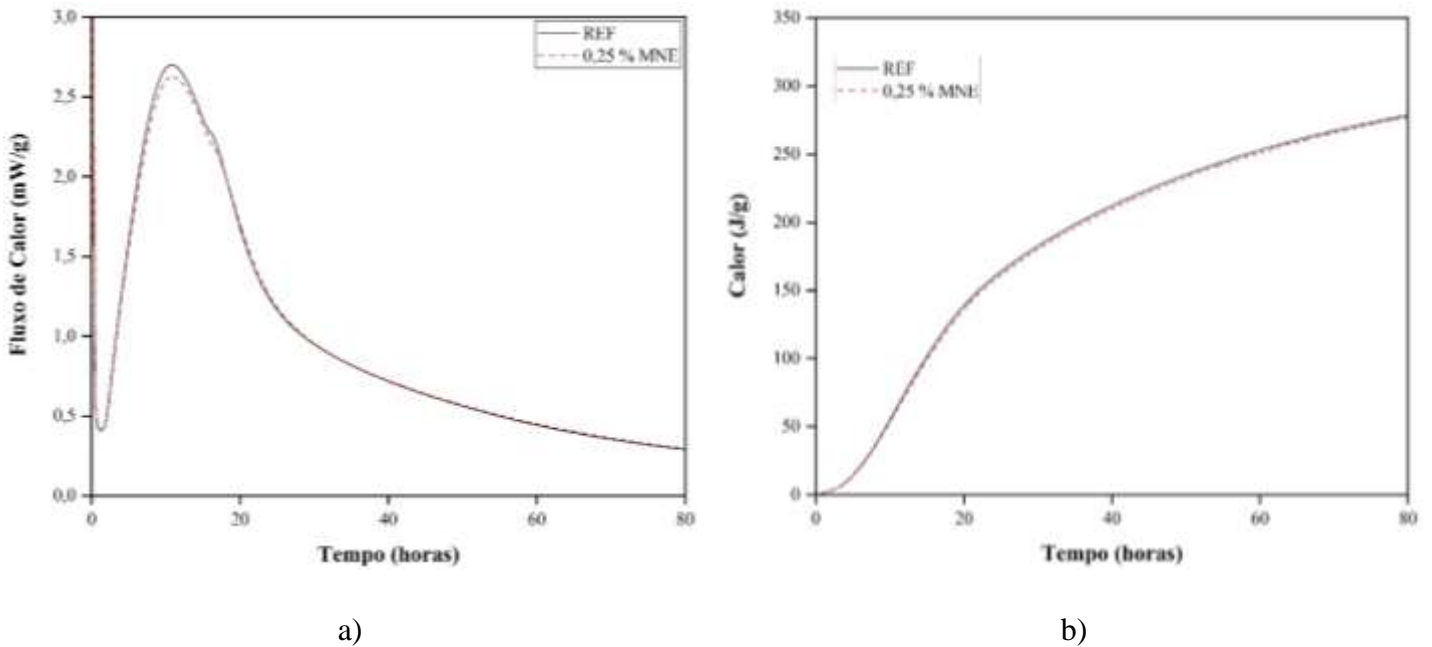
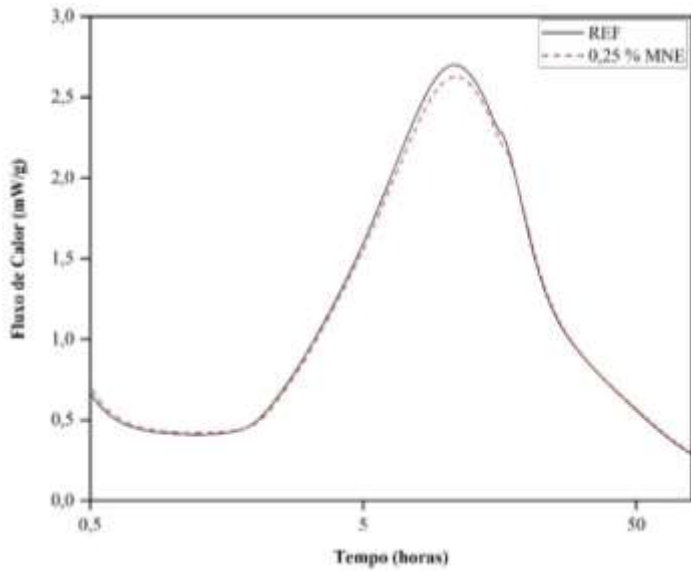
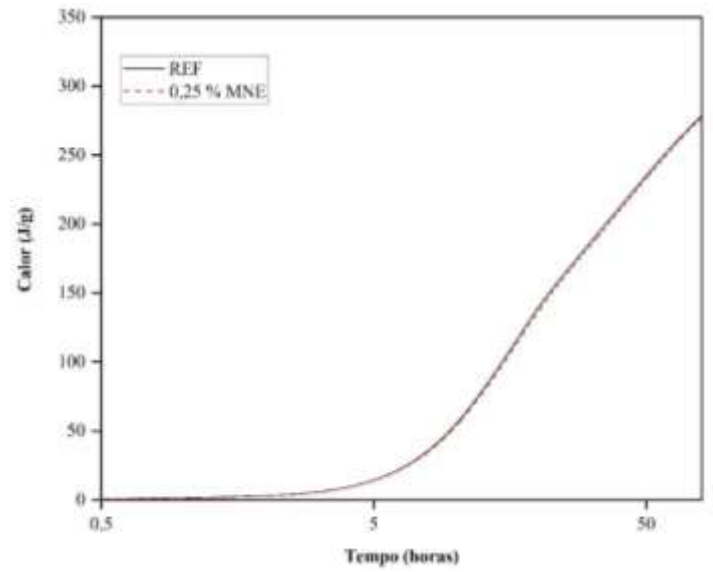


Figura 61: Resultado de ensaio de calorimetria isotérmica a 24 °C para as pastas REF e 0,25 % MNE a) curvas de fluxo de calor e b) curva de calor acumulado



a)



b)

Figura 62: Resultado de ensaio de calorimetria isotérmica a 24 °C para as pastas REF e 0,25 % MNE em escala logarítmica a) curvas de fluxo de calor e b) curva de calor acumulado

Tabela 22: Dados dos períodos de hidratação e do calor acumulado das pastas curadas na temperatura de 24 °C

Pasta de cimento	Período de indução			Período de aceleração			Calor total acumulado (J/g)
	Duração (h)	Fluxo de calor (mW/g)	Início (h)	Fim (h)	Taxa de aceleração (W/g.s)	Fluxo de calor máximo (mW/g)	
REF	1,14	0,41	1,51	10,79	$9,17 \times 10^{-8}$	2,70	325,58
0,25 % MNE	1,09	0,42	1,48	10,93	$8,89 \times 10^{-8}$	2,63	325,38

5.2.4 Simulação de IMC - Ensaio de pasta em estado fresco e endurecido

Os ensaios de pasta em estado fresco e endurecido foram realizados apenas para o estudo de cenários de aplicação, avaliando os 3 possíveis cenários mencionados anteriormente, para as pastas REF e 0,25 % MNE.

A pasta REF apresentou valor de fluido livre nas condições do cenário de temperatura constante de 2,04 %, enquanto a pasta 0,25 % MNE apresentou valor de 2,40 %, o que representa um acréscimo de 17,65 % em relação à REF. Estes valores e a variação se mostraram aceitáveis para o cenário de cimentação proposto, uma vez que a cimentação de tubo condutor permite a obtenção de fluido livre.

O ensaio de fluido livre para os cenários com IMC foi agrupado por se tratarem da mesma temperatura de ensaio e condicionamento. A pasta REF apresentou valor de fluido livre de 1,56 %, enquanto a pasta 0,25 % MNE apresentou valor de 1,80 %, porém ambas as pastas apresentaram uma redução de fluido livre em relação ao cenário de temperatura constante. Estes valores e a variação se mostraram aceitáveis para o cenário de cimentação proposto. Também é válido mencionar que SIKORA *et al.* (2016) afirmaram em seu trabalho que nanopartículas de Fe_3O_4 possuem morfologia não porosa e característica altamente hidrofóbica, o que contribui para os resultados observados no ensaio de fluido livre.

As curvas do ensaio de reologia para o cenário de temperatura constante e cenários de IMC estão apresentadas na Figura 63. Comparando as curvas obtidas à 8 °C, podemos observar uma considerável diminuição nos valores de tensão de cisalhamento para a pasta com adição de MNE. Isto indica que a adição de MNE aumenta a trabalhabilidade da pasta de cimento, estando em concordância com o observado no ensaio de fluido livre. Comparando as curvas obtidas à 24 °C, podemos observar uma considerável diminuição nos valores de tensão de cisalhamento para a pasta com adição de MNE. Isto indica que a adição de MNE melhoram a trabalhabilidade da pasta de cimento com a elevação de temperatura e com relação entre as pastas de REF e 0,25 % MNE.

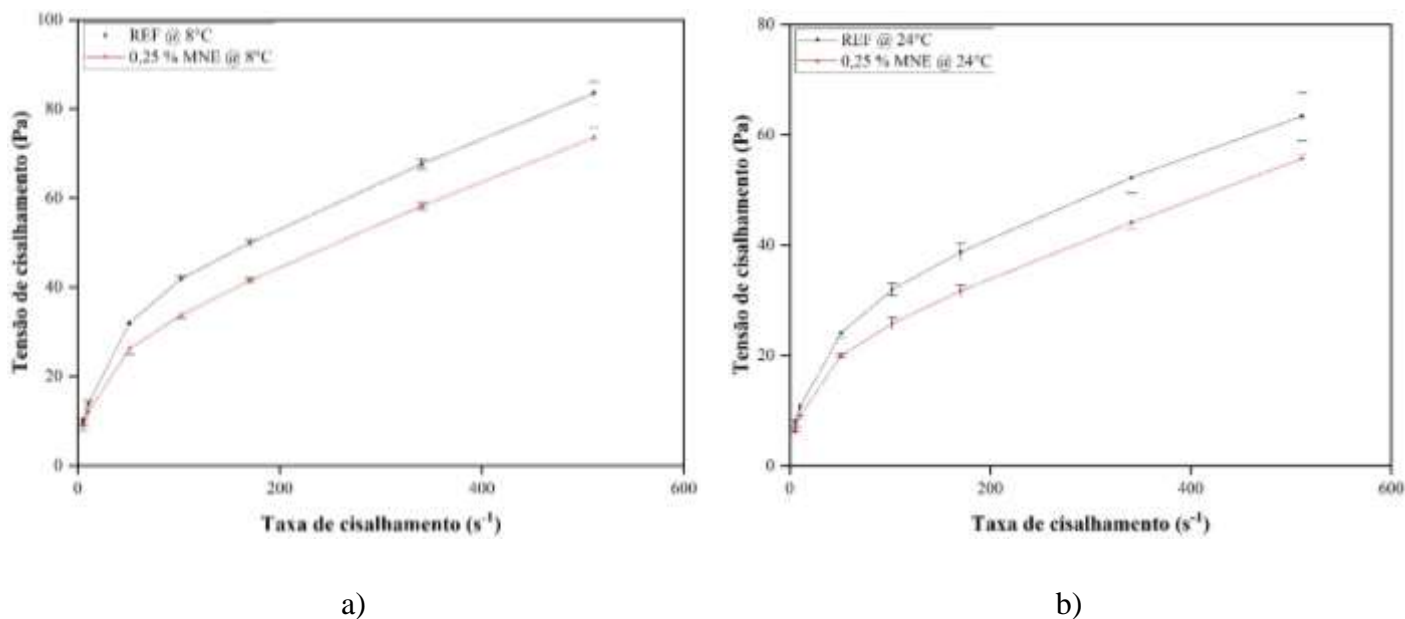


Figura 63: Curvas reológicas em viscosímetro de cilindros coaxiais para a) cenário de temperatura constante e b) cenários de IMC

A média dos dados da curva de reologia, descartando as medidas em 5,11 e 10,22 s⁻¹ foi utilizada para calcular a regressão linear para o modelo reológico de Bingham. Valores de viscosidade plástica, limite de escoamento e R² são mostrados na Tabela 23 e Tabela 24, bem como os valores de géis inicial e final. Não foram observadas variações significativas.

Tabela 23: Coeficientes do modelo de Bingham calculados pela regressão linear e valores de géis para o cenário de temperatura constante

Amostra	Viscosidade plástica (mPa-s)	Limite de escoamento (Pa)	R ²	Gel inicial (Pa)	Gel final (Pa)
REF @ 8 °C	108,61 ± 4,30	29,48 ± 0,03	0,97533	10,48 ± 1,08	13,03 ± 1,08
0,25 % MNE @ 8 °C	101,21 ± 2,17	22,86 ± 0,57	0,99366	8,43 ± 0,36	10,22 ± 0,72

Tabela 24: Coeficientes do modelo de Bingham calculados pela regressão linear e valores de géis para os cenários de IMC

Amostra	Viscosidade plástica (mPa-s)	Limite de escoamento (Pa)	R ²	Gel inicial (Pa)	Gel final (Pa)
REF @ 24 °C	82,78 ± 7,70	22,60 ± 0,29	0,95984	8,69 ± 0,72	13,03 ± 1,08
0,25 % MNE @ 24 °C	76,09 ± 0,37	17,55 ± 0,82	0,99627	6,90 ± 0,36	10,99 ± 1,81

Como esperado, a viscosidade plástica e o limite de escoamento das duas pastas diminuíram com o aumento de temperatura. A pasta de referência obteve uma diminuição de 23,78 % e 23,33 %, enquanto a pasta com nanopartículas obteve uma diminuição de 24,81 % e 23,23 % para a viscosidade plástica e limite de escoamento, respectivamente. Estes resultados implicam em uma melhora para aplicação desta pasta em campo, uma vez que pastas com alta viscosidade exigem maior potência de bombeio e elevam o risco de atingir o limite de tensão de fratura.

As curvas dos ensaios comparativos de tempo de espessamento das pastas REF e 0,25 % MNE para o cenário de temperatura constante, exibidas na Figura 64, apresentam resultados, com tempo total de ensaio por volta de 50 e 39 horas, respectivamente. Apesar da pasta 0,25 % MNE não ter apresentado indícios de nucleação nos demais ensaios, é possível que devido as condições dinâmicas do ensaio e do prolongado tempo, as partículas de MNE em atrito com os grãos de cimento tenham aumentado a sua dispersibilidade, aumentando a área superficial específica e, por conseguinte a sua reatividade, promovendo a aceleração da hidratação. Embora a análise de FRX tenha apresentado o elemento cloro na amostra de MNE, o seu teor na pasta seria de 0,02 % ao considerar a adição da MNE na pasta de cimento, tornando improvável um efeito de aceleração causado pelo cloro. SARGAM & WANG (2021) visualizaram em seu trabalho que amostras com adição de nanopartículas curadas em temperatura baixa tiveram maiores efeitos de nucleação, o que concorda com a redução do tempo de espessamento observado no ensaio de temperatura constante.

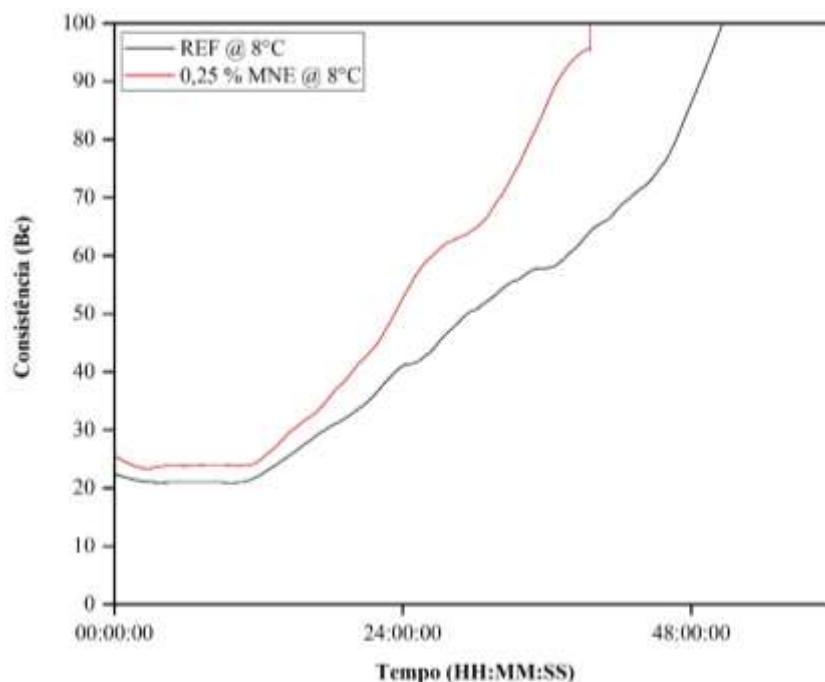


Figura 64: Curvas de tempo de espessamento comparativas entre REF e 0,25 % MNE em cenário de temperatura constante

Comparando os resultados de POD na Tabela 25, podemos observar uma diferença de apenas 56 minutos entre as pastas, o que demonstra uma estabilidade, mesmo com a adição das nanopartículas, em relação ao tempo de trabalhabilidade e bombeabilidade da pasta de cimento. Não houveram alterações significativas na consistência no período até o POD.

Tabela 25: Resultados de POD e tempo de espessamento para as pastas no cenário de temperatura constante

Amostra	POD (HH:MM:SS)	Consistência (Bc)	100 Bc (HH:MM:SS)
REF	11:54:06	21	50:43:51
0,25 % MNE	12:50:25	25	39:36:10

As curvas dos ensaios comparativos de tempo de espessamento das pastas REF e 0,25 % MNE para o cenário de IMC durante o bombeio, exibidas na Figura 65, apresentam resultados, com tempo total de ensaio por volta de 16 e 17 horas, respectivamente, não observando variação significativa no tempo de espessamento com a adição de nanopartículas neste cenário.

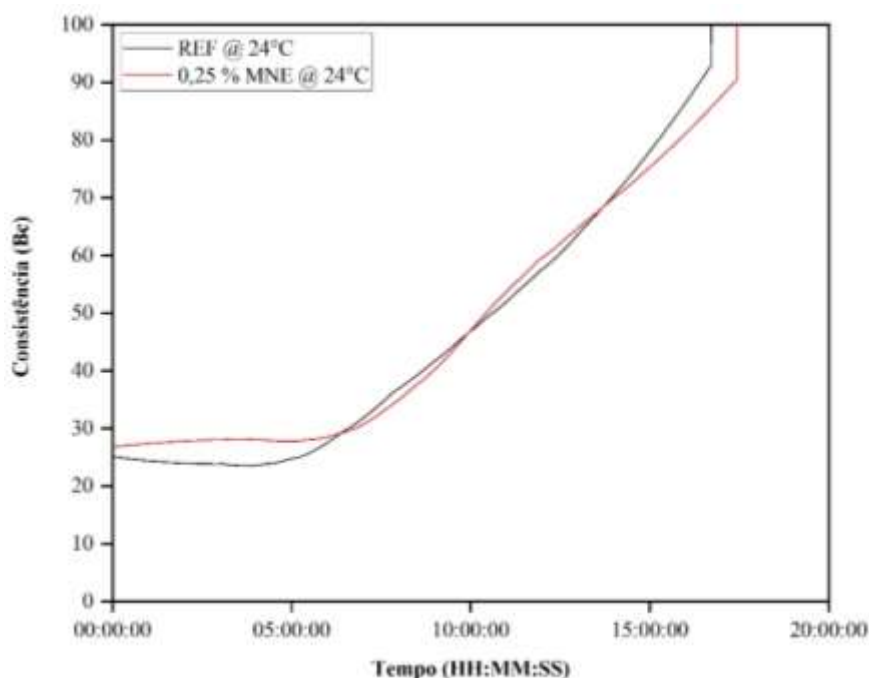


Figura 65: Curvas de tempo de espessamento comparativas entre REF e 0,25 % MNE em cenário de IMC durante o bombeio

Comparando os resultados de POD na Tabela 26, podemos observar uma diferença de 1 hora e 23 minutos entre as pastas, o que indica que embora a pasta 0,25 % MNE tenha apresentado uma consistência inicial maior do que a pasta REF, seu tempo de trabalhabilidade e bombeabilidade foram otimizados. Não houveram alterações significativas na consistência no período até o POD.

Tabela 26: Resultados de POD e tempo de espessamento para as pastas no cenário de IMC durante o bombeio

Amostra	POD (HH:MM:SS)	Consistência (Bc)	100 Bc (HH:MM:SS)
REF	05:40:36	24	16:08:30
0,25 % MNE	07:03:26	29	17:26:05

As curvas dos ensaios comparativos de tempo de espessamento das pastas REF e 0,25 % MNE para o cenário de IMC durante o *logging*, exibidas na Figura 66, apresentam resultados, com tempo total de ensaio por volta de 26 e 24 horas, respectivamente, não observando variação significativa no tempo de espessamento com a adição de nanopartículas neste cenário.

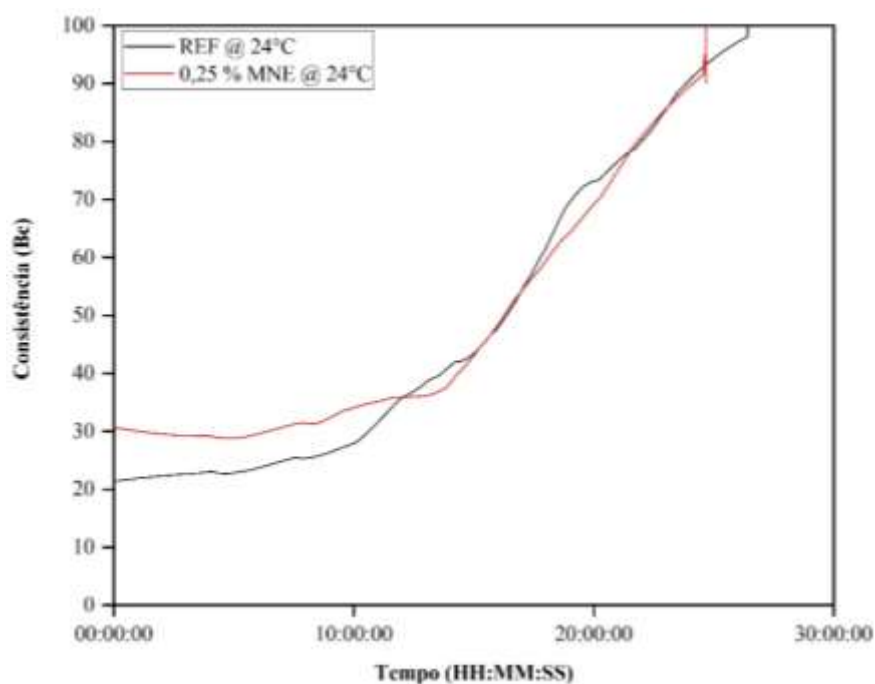


Figura 66: Curvas de tempo de espessamento comparativas entre REF e 0,25 % MNE em cenário de IMC durante o *logging*

Comparando os resultados de POD na Tabela 27, podemos observar uma diferença de apenas 8 minutos entre as pastas, o que demonstra uma estabilidade, mesmo com a adição das nanopartículas, em relação ao tempo de trabalhabilidade e bombeabilidade da pasta de cimento para este cenário. Não houve alterações significativas na consistência no período até o POD.

Tabela 27: Resultados de POD e tempo de espessamento para as pastas no cenário de IMC durante o *logging*

Amostra	POD (HH:MM:SS)	Consistência (Bc)	100 Bc (HH:MM:SS)
REF	10:29:13	26	26:25:05
0,25 % MNE	10:21:29	32	24:41:19

Ao comparar os resultados de tempo de espessamento para os diferentes cenários, podemos observar uma expressiva diminuição do tempo total nos cenários de cenários de IMC, conforme ilustrado na Figura 67. Uma vez que o processo de hidratação do cimento é um processo termo-ativado, a temperatura na qual a pasta de cimento está submetida é de fundamental importância para o seu desenvolvimento. Este é um indicativo de que pastas de cimento com adição de MNE submetidas ao processo de IMC possuem grande capacidade de redução de NPT causado pelo WOC da etapa de

tempo de espessamento. Vale ressaltar que estes cenários de aplicação não seriam viáveis em um revestimento condutor *offshore* sem a aplicação de IMC em pastas de cimento com adição de MNE, pois neste revestimento a temperatura no qual a pasta de cimento está submetida é regida primordialmente pela temperatura da água no fundo do mar.

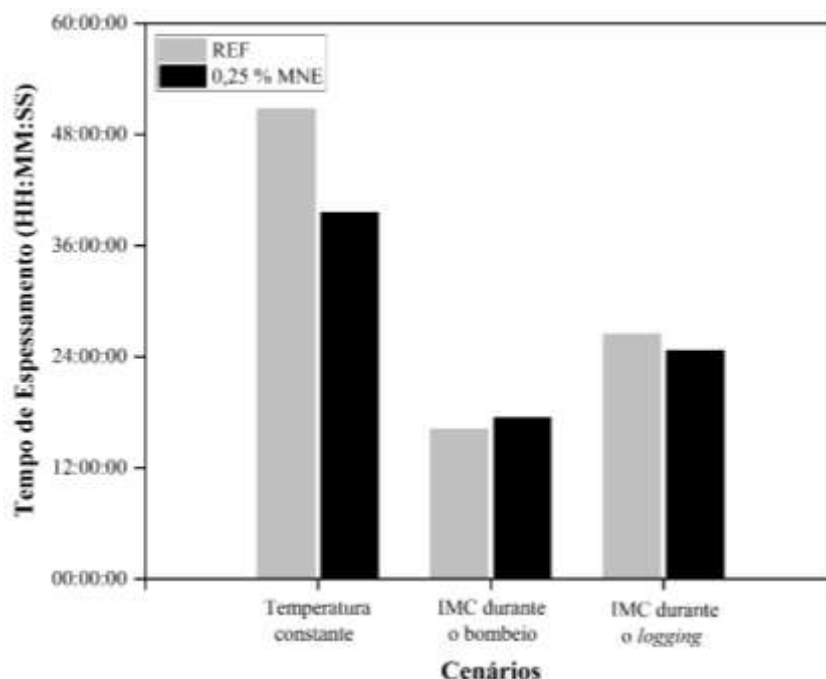


Figura 67: Comparativo de tempo de espessamento das pastas REF e 0,25 % MNE nos três cenários propostos

Na ausência de uma fonte externa de calor, o processo de hidratação foi acelerado através da adição das MNE, o que pode ser observado no cenário de temperatura constante, no qual a pasta foi mantida durante todo o ensaio na temperatura de 8 °C e, em menor proporção, no cenário de IMC durante o *logging*, no qual a pasta foi mantida por 6 horas na temperatura de 8 °C.

Os resultados de massa específica (ρ) das diferentes seções (topo, 1, 2, 3, 4 e fundo), massa específica medida na balança de lama pressurizada e rebaixamento dos corpos de prova com seus respectivos desvios padrão estão listados na Tabela 28 e Tabela 29 para as pastas de REF e 0,25 % MNE do cenário de temperatura constante e dos cenários de IMC, respectivamente.

Para o cenário de temperatura constante, a pasta REF apresentou variação entre topo e fundo de 4,2%, enquanto a pasta 0,25 % MNE apresentou 5,7 %, o que representa valores aceitáveis para o cenário de cimentação proposto. Os valores de rebaixamento

obtidos para as duas pastas foram de aproximadamente 13 mm, o que era esperado uma vez que foi observada a presença de fluido sobrenadante no ensaio de fluido livre.

Tabela 28: Resultados das massas específicas e rebaixamento das pastas REF e 0,25 % MNE curadas no cenário de temperatura constante

Amostra	ρ_{topo} (kg/m ³)	ρ_1 (kg/m ³)	ρ_2 (kg/m ³)	ρ_3 (kg/m ³)	ρ_4 (kg/m ³)	ρ_{fundo} (kg/m ³)	ρ_{BL} (kg/m ³)	Rebaixamento (mm)
REF	1935 ± 10	1971 ± 19	1992 ± 6	2003 ± 7	2133 ± 181	2020 ± 9	1863	13 ± 1
0,25 % MNE	1918 ± 12	1974 ± 2	1991 ± 0	2008 ± 11	2014 ± 0	2031 ± 6	1893	13 ± 2

Para os cenários de IMC, a pasta REF apresentou variação entre topo e fundo de 4,8%, enquanto a pasta 0,25 % MNE apresentou 1,4 %, o que representa valores aceitáveis para o cenário de cimentação proposto. Os valores de rebaixamento obtidos para as duas pastas foram de aproximadamente 6 mm, o que era esperado uma vez que foi observada uma redução na presença de fluido livre com o aumento da temperatura de ensaio.

Tabela 29: Resultados das massas específicas e rebaixamento das pastas REF e 0,25 % MNE curadas nos cenários de IMC

Amostra	ρ_{topo} (kg/m ³)	ρ_1 (kg/m ³)	ρ_2 (kg/m ³)	ρ_3 (kg/m ³)	ρ_4 (kg/m ³)	ρ_{fundo} (kg/m ³)	ρ_{BL} (kg/m ³)	Rebaixamento (mm)
REF	1922 ± 14	1940 ± 8	1957 ± 10	1960 ± 16	1996 ± 13	2015 ± 7	1863	6 ± 2
0,25 % MNE	1930 ± 6	1943 ± 17	1964 ± 18	1969 ± 9	1983 ± 25	1958 ± 71	1893	6 ± 1

Os resultados do ensaio de resistência compressiva (f_c) com seus respectivos desvios padrão são apresentados na Figura 68. Em 8 °C é possível visualizar o lento desenvolvimento da resistência compressiva com o avanço das idades. Com 3 dias a pasta 0,25 % MNE apresentou valores de resistência compressiva ligeiramente maiores do que a REF, porém em 7 dias a REF obteve melhor desempenho. Estes resultados estão em concordância com o resultado do ensaio de termogravimetria ao comparar os valores obtidos com os teores de CH observados. Para este cenário, não foi possível realizar os ensaios referentes a 1 dia, pois os corpos de prova não apresentaram resistência mínima para a execução.

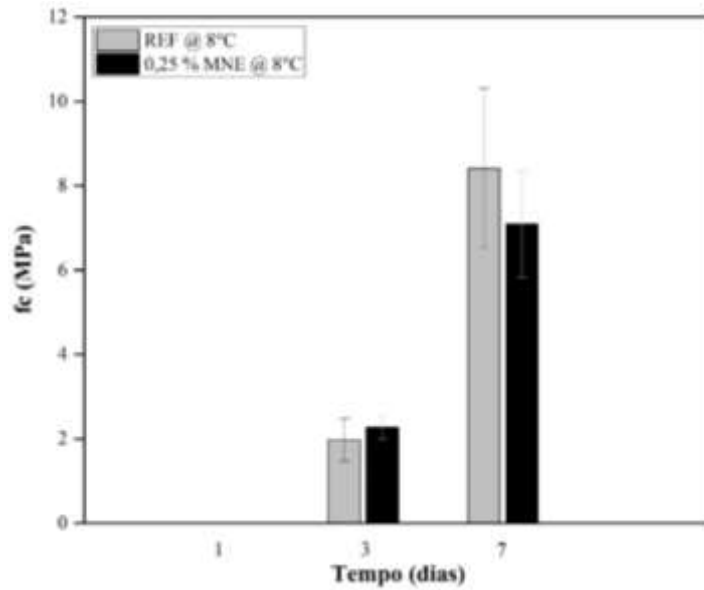


Figura 68: Resistência compressiva sob compressão uniaxial para pastas curadas em 8 °C nas diferentes idades

Os resultados do ensaio de resistência compressiva com seus respectivos desvios padrão são apresentados na Figura 69. Em 24 °C é possível visualizar um desenvolvimento da resistência compressiva mais acelerado com o avanço das idades. O grande incremento nas resistências se deve basicamente a temperatura, auxiliando o processo de hidratação. Foi observado um desenvolvimento acelerado de resistência compressiva para as idades entre 1 e 3 dias e uma desaceleração para 7 dias, resultante de um grau de hidratação mais avançado. Pode-se supor que devido a observação de MNE aglomerada nas análises de granulometria e microscopia eletrônica, estas possam ter impactado na resistência do material, resultando num valor menor do que da pasta REF.

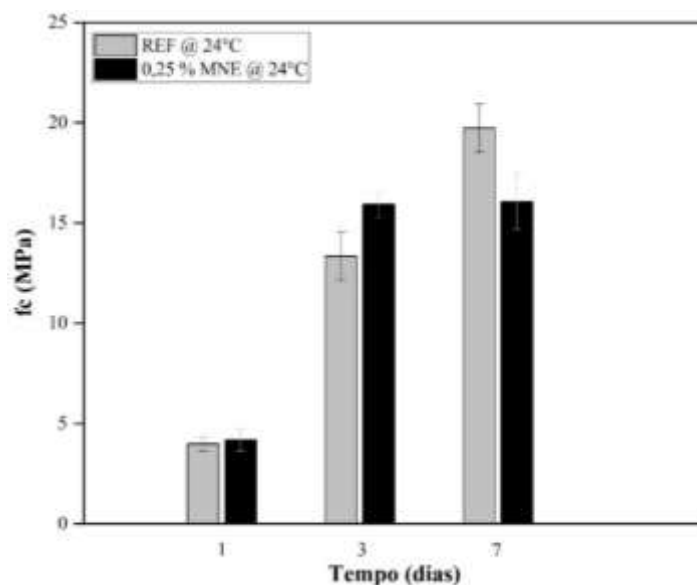
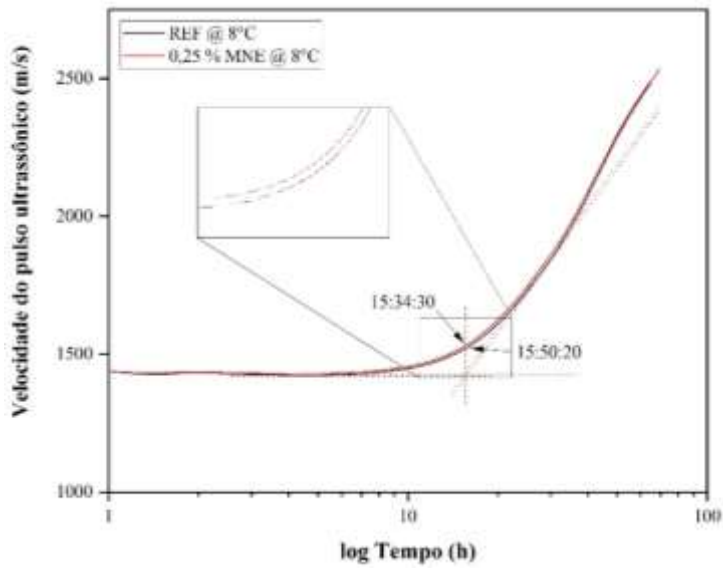


Figura 69: Resistência compressiva sob compressão uniaxial para pastas curadas em 24 °C nas diferentes idades

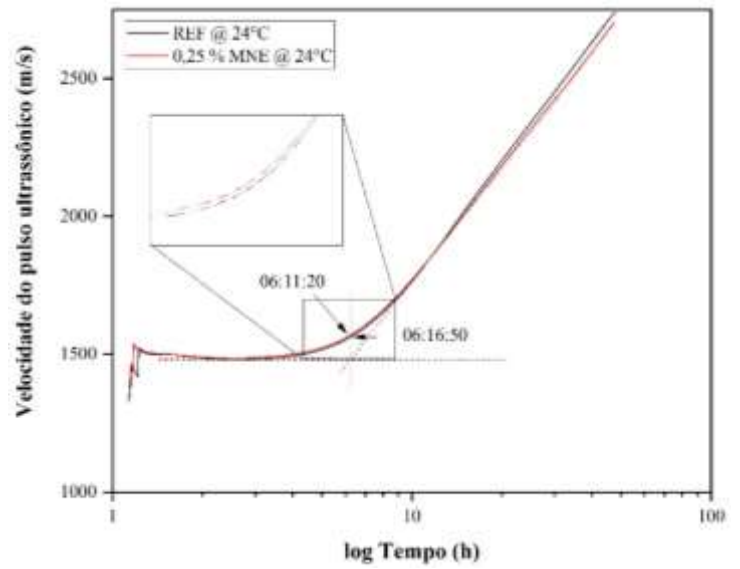
As curvas de velocidade do pulso ultrassônico para as pastas curadas para todos os cenários em escala logarítmica estão apresentadas na Figura 70a, b e c. Todas as curvas tiveram início em aproximadamente 1500 m/s, que é o equivalente a propagação do som na água.

O limiar de percolação está diretamente relacionado com a temperatura no qual as pastas estavam submetidas. As pastas que permaneceram durante todo o tempo em 8 °C tiveram o maior tempo de Pp. As pastas que simularam a IMC no momento do log, tiveram tempo intermediário. Por fim, as pastas que simularam a IMC imediatamente após o bombeio tiveram o menor tempo de Pp. Este é outro grande indicativo de que o uso de IMC em pasta de cimento com adição de MNE otimizam o tempo de cura da pasta, reduzindo o NPT relativo a esta etapa.

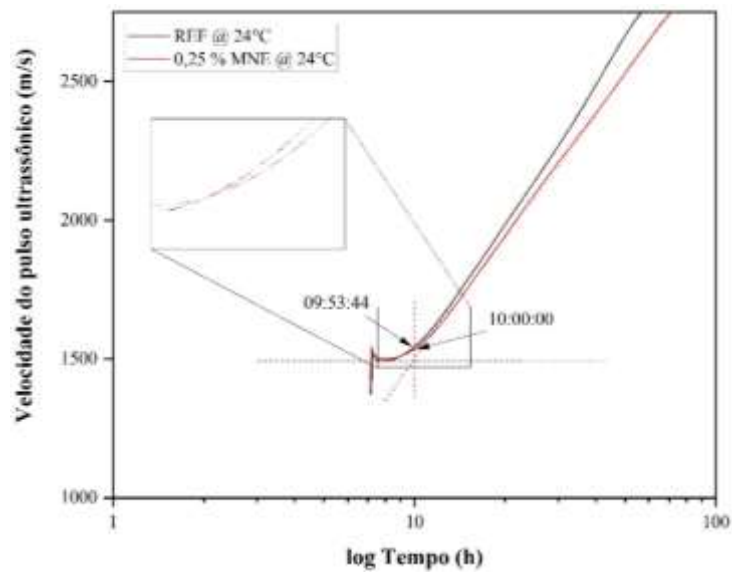
Com relação as pastas mantidas em mesma temperatura, podemos observar uma pequena variação no tempo entre a pasta 0,25 % MNE e a REF: 16 min para a pasta em 8 °C, 5 min para a pasta com IMC imediatamente após o bombeio e -7 min para a pasta com IMC no momento do log. Como essas variações são muito pequenas, não se pode concluir neste ensaio que a adição de MNE nestas pastas auxiliaram a redução do tempo de Pp.



a)



b)



c)

Figura 70: Curvas de velocidade de pulso ultrassônico para as pastas curadas nos cenários a) temperatura constante, b) IMC durante o bombeio e c) IMC durante o logging

6 Discussão geral

Esta pesquisa teve como objetivo estudar os efeitos causados pela adição de magnetita nanoestruturada em uma pasta de cimento para poço de petróleo em temperaturas compatíveis com um processo de indução magnética de calor. Para tal, foram avaliadas a capacidade de aquecimento por IMC das nanopartículas sintetizadas, bem como as alterações na cinética de hidratação das pastas e nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e morfológicas.

Com base nos dados obtidos pelos ensaios, é possível avaliar que quanto a caracterização dos materiais, o cimento está em conformidade com os parâmetros estipulados pela norma ABNT NBR 9831 (2020) e em consonância com dados da literatura. A MNE apresentou pequena variação em suas propriedades (tamanho de cristalito, dispersão granulométrica e rendimento) entre as duas sínteses realizadas, o que comprova que o método de coprecipitação, embora prática, apresentou grande dispersibilidade, conforme mencionado por BARRETO *et al.* (2011) e LAURENT *et al.* (2010).

Da prova de conceito foi possível concluir que embora as partículas sintetizadas apresentassem núcleos nanométricos, a sua aglomeração resultante do não recobrimento das partículas fez com que elas assumissem tamanho em escala micro. Além disso foi comprovada a eficiência da síntese pelos ensaios de DRX, apresentando picos característicos de magnetita com cristalito de tamanho 15 nm. O ensaio de FRX apresentou teor de 97,38 % de óxido de ferro para as partículas sintetizadas. Desta forma podemos classificar as partículas sintetizadas como magnetita nanoestruturada, uma vez que possuem em sua estrutura interna núcleos nanométricos (menores do que 100 nm) e em sua estrutura externa tamanho médio em escala micro.

A pasta com adição de 0,25 % BWOC de MNE foi a que apresentou melhor eficiência de aquecimento por grama de nanopartícula, conforme observado no estudo de IMC. Esta também apresentou desempenho levemente superior no ensaio de calorimetria isotérmica, apresentando maior calor total acumulado e taxa de aceleração, além da redução do tempo de aceleração. Estes são indicativos de uma possível nucleação por parte da MNE. Acredita-se que resultados mais acentuados não foram observados

devido o tamanho da partícula sintetizada ser na escala micro, reduzindo potencialmente a capacidade de nucleação e efeito fíler característico das nanopartículas.

Do estudo de cenários de aplicação foi possível concluir que a síntese de MNE por coprecipitação sem revestimento permite um resultado com maior dispersão granulométrica, com agravamento através de aglomerações durante o processo de secagem. Estas partículas apresentaram núcleo nanométrico de 44 nm, superior ao da prova de conceito. Além disso, pela análise de FRX, foi constatado uma concentração de 86,87 % de óxido de ferro, muito provável pelo aumento do volume de síntese e conseqüentemente da dificuldade de lavagem do cloro. Em análises de micrografia, foi possível constatar que as partículas maiores se tratavam de aglomerados, observando uma redução no tamanho das partículas após a redispersão das mesmas, obtendo partículas menores do que 3 μm .

A análise de IMC comprovou que mesmo a partícula possuindo núcleo maior do que 20 nm, foi possível obter uma excelente capacidade de aquecimento por grama de nanopartícula em relação à mesma concentração da prova de conceito, obtendo 521,98 $^{\circ}\text{C/g}$ para a adição de apenas 0,25 % BWOC. É fato de que na prova de conceito, esta mesma concentração de MNE apresentou uma eficiência maior, 620,86 $^{\circ}\text{C/g}$, porém se faz necessário frisar que nesta etapa, estudo de cenários de aplicação, a pasta estava submetida a um sistema de resfriamento, que tende a aumentar a troca de calor e reduzir a eficiência de aquecimento final.

No estudo das propriedades mineralógicas e morfológicas, foi possível visualizar a variação no teor de produtos de hidratos formados nas idades de 1, 3 e 7 dias comparando as curas realizadas em 8 $^{\circ}\text{C}$ e 24 $^{\circ}\text{C}$. É notável a direta influência da temperatura de cura para a formação dos produtos. Adicionalmente, nos ensaios realizados em 8 $^{\circ}\text{C}$, pode-se observar uma grande evolução da pasta com adição de MNE, apresentando ao final de 7 dias o mesmo teor de CH e um teor mais elevado dos produtos de hidratos ao comparar com a pasta REF. Isto indica que na ausência de fonte externa de calor, as MNE, mesmo apresentando aglomerados em estado micro foram capazes de promover um pequeno estímulo a formação de produtos de hidratos. Na análise de DRX não foi possível visualizar picos de Fe-etrigita observados por AMIN *et al.* (2013). As micrografias apresentaram os principais produtos de hidratação em todas as pastas, observando um leve incremento no tamanho com o avanço das idades. Os aglomerados de MNE foram visualizados em todas as idades para a temperatura de cura

de 24 °C e apenas na idade de 7 dias para a temperatura de cura de 8 °C. Também foram observadas produções de AFt e CH ao redor dos aglomerados de MNE, indicando uma possível nucleação mesmo se tratando de partículas em tamanho micro. De forma similar, OLIVEIRA *et al.* (2020) observaram a aderência de nanomagnetita nos cristais de portlandita. A calorimetria isotérmica realizada em 24 °C apresentou resultados muito semelhantes entre as pastas, indicando que com a elevação de temperatura, a pasta com MNE tende a se comportar como a REF, minimizando ainda mais os possíveis efeitos de nucleação destas partículas.

No estudo das propriedades físicas e mecânicas pode-se inferir que o ligeiro aumento de fluido livre em relação a pasta REF é devido a natureza das nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas, que possuem menor área superficial devido ao seu tamanho, e possível morfologia não porosa e característica hidrofóbica mencionadas por SIKORA *et al.* (2016). Estas propriedades também exerceram influência nos parâmetros reológicos, reduzindo a viscosidade plástica e limite de escoamento, melhorando a trabalhabilidade da pasta para uso em campo. Nas análises de tempo de espessamento pode-se observar que a adição de MNE gerou uma expressiva diminuição do tempo de bombeabilidade nos cenários com incremento de temperatura, resultantes da aplicação de IMC, uma vez que o processo de hidratação do cimento é um processo termo-ativado. Esta diminuição impacta diretamente no tempo de WOC, consequentemente reduzindo o NPT. No cenário em que a temperatura foi mantida em 8 °C, no revestimento condutor, a adição de MNE na pasta exerceu papel fundamental para a redução do tempo de pega, sendo um possível resultado do efeito de nucleação destas partículas, mesmo apresentando aglomerados em tamanho micrométrico. Os ensaios de sedimentação estática apresentaram resultados similares entre as pastas, observando uma redução no rebaixamento e na variação de massa específica entre topo e fundo para a pasta 0,25 % MNE com o incremento da temperatura de cura. Os ensaios de resistência compressiva uniaxial apresentaram o lento desenvolvimento de resistência compressiva com o avanço das idades, obtendo em 8 °C resultado compatível com a evolução dos teores de CH visualizados no ensaio de termogravimetria. Em 24 °C, foi observado um maior incremento de resistência compressiva em todas as pastas, fruto da influência da temperatura no processo de hidratação. Nestes ensaios, a MNE não exerceu grande influência no desenvolvimento de resistência compressiva, sendo observado resultado similar por GHAZANLOU *et al.* (2020), no qual a adição de partículas de tamanho

maior não alterou significativamente os resultados de resistência compressiva. A análise das curvas de velocidade do pulso ultrassônico mostrou a influência do momento de incremento de temperatura para o tempo do limiar de percolação, obtendo maior tempo nas pastas que permaneceram mais tempo na temperatura de 8 °C.

7 Conclusões

Diante dos resultados expostos, é possível afirmar:

- A MNE sintetizada apresentou capacidade de aquecimento por indução magnética, além de boa compatibilidade com o cimento;
- A cinética de hidratação das pastas com adição de MNE foi acelerada, principalmente pelo incremento de temperatura imposto, compatível com um processo de IMC;
- O incremento de temperatura imposto, compatível com um processo de IMC, impactou na melhora de propriedades reológicas, físicas e mecânicas das pastas de cimento, aumentando sua estabilidade, diminuindo sua perda de fluido e desenvolvendo antecipadamente resistência compressiva;
- A simulação de um processo de IMC em cimentação de revestimento condutor reduziu significativamente o WOC, ao comparar com as pastas na temperatura de 8 °C, uma vez que os cenários de temperatura T_{MAX} não seriam viáveis sem a aplicação da IMC nas pastas com adição de MNE.

8 Recomendações para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se indicar o estudo da aplicação de IMC nas demais seções do poço, em cenários onde ocorra variação de temperatura devido ao gradiente geotérmico, para verificar possíveis impactos na pasta de cimento (redução de filtrado, controle de reologia e de tempo de espessamento) e redução do tempo não produtivo da operação.

Outro estudo sugerido é o da influência do recobrimento de MNE para o processo de IMC e sua interação com a matriz do cimento. Além disso, pode-se avaliar o envelhecimento de MNE não recobertas e seu impacto nas propriedades magnéticas e realizar um comparativo com MNE recobertas.

Com relação as análises químicas e morfológicas, recomenda-se um estudo focado na observância da presença de Fe-etringita na matriz do cimento e sua possível modificação na morfologia da etringita, resultando em menor expansibilidade e diminuindo a probabilidade de fissuras devido a tensões internas.

Com relação as propriedades reológicas, recomenda-se o estudo de possíveis alterações na viscosidade da pasta de cimento submetida ao campo magnético e seu impacto no bombeio da mesma.

Com relação a Recuperação Avançada de Petróleo, pode-se estudar o uso de MNE simultâneo em WAG (injeção de água e gás – do inglês, *water and gas*), no qual devido a afinidade da MNE com o CO₂, seria possível um direcionamento da injeção por campo magnético para zonas de maior interesse.

Por fim, pode-se estudar a aplicação de MNE para mapeamento de topo de coluna de cimento através de resposta ao ultrassom, além da viabilidade de uso em cimentação secundária (*squeeze* e *plugue*) com aplicação de IMC para uma pega mais rápida e controlada, reduzindo os riscos de migração de gás/fluido e gerando um selo hidráulico em menor tempo.

Referências Bibliográficas

ABNT NBR 9831. *Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaio*. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2020.

AHMED, Abdulmalek et al. Influence of Weighting Materials on the Properties of Oil-Well Cement. *ACS omega*, v. 5, n. 42, p. 27618-27625, 2020.

ALI, Nisar et al. Novel Janus magnetic micro particle synthesis and its applications as a demulsifier for breaking heavy crude oil and water emulsion. *Fuel*, v. 141, p. 258-267, 2015.

ALP, Erdem; AYDOGAN, Nihal. A comparative study: synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in air and N₂ atmosphere. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 510, p. 205-212, 2016.

ALSABA, Mortadha T.; AL DUSHAISHI, Mohammed F.; ABBAS, Ahmed K. A comprehensive review of nanoparticles applications in the oil and gas industry. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, p. 1-11, 2020.

AL-SHEHRI, Abdullah A. et al. Illuminating the reservoir: Magnetic nanomappers. In: *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference*. Society of Petroleum Engineers, 2013.

ALVI, Muhammed Awais Ashfaq et al. The Effect of Micro-Sized Boron Nitride BN and Iron Trioxide Fe₂O₃ Nanoparticles on the Properties of Laboratory Bentonite Drilling Fluid. In: *SPE Norway one day seminar*. Society of Petroleum Engineers, 2018.

AMIN, M. S.; EL-GAMAL, S. M. A.; HASHEM, F. S. Effect of addition of nano-magnetite on the hydration characteristics of hardened Portland cement and high slag cement pastes. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 112, n. 3, p. 1253-1259, 2013.

AMN NM 18. *Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo*. Associação Mercosul de Normalização. 2012.

API, R. P. 10B-2: Recommended Practice for Testing Well Cements. *API Recommended Practice B*, v. 10, 2013.

ARSALANI, Soudabeh et al. Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles coated by natural rubber latex as MRI contrast agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 475, p. 458-464, 2019.

BABAY, Salem; MHIRI, Tahar; TOUMI, Mouhamed. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite γ -Fe₂O₃ prepared by one-step coprecipitation route. *Journal of Molecular Structure*, v. 1085, p. 286-293, 2015.

BARRETO, José A. et al. Nanomaterials: applications in cancer imaging and therapy. *Advanced materials*, v. 23, n. 12, p. H18-H40, 2011.

BERA, Achinta; BABADAGLI, Tayfun. Status of electromagnetic heating for enhanced heavy oil/bitumen recovery and future prospects: A review. *Applied Energy*, v. 151, p. 206-226, 2015.

BRAGANÇA, Mariana OGP et al. Performance of Portland cement concretes with 1% nano-Fe₃O₄ addition: Electrochemical stability under chloride and sulfate environments. *Construction and Building Materials*, v. 117, p. 152-162, 2016.

BS EN 196-11. *Methods of testing cement. Heat of hydration. Isothermal Conduction Calorimetry method*. British Standard, 2018.

BUMAJDAD, Ali; ALI, Sami; MATHEW, Asha. Characterization of iron hydroxide/oxide nanoparticles prepared in microemulsions stabilized with cationic/non-ionic surfactant mixtures. *Journal of colloid and interface science*, v. 355, n. 2, p. 282-292, 2011.

BURDA, Clemens et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical reviews*, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, 2005.

CAMPOS, Eunice Aparecida et al. Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles-A short review. *Journal of Aerospace Technology and Management*, v. 7, n. 3, p. 267-276, 2015.

CAMPOS, G.; SIMÃO, C. A.; CONCEIÇÃO, A. C. F. *Curso básico sobre cimentação primária*. Petrobrás, 2002.

- CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Advances in colloid and interface science*, v. 110, n. 1-2, p. 49-74, 2004.
- CARITEY, Jean-Philippe et al. Performance of thermal cements with different weighting materials. *In: SPE/IADC Drilling Conference*. Society of Petroleum Engineers, 2013.
- CHENG, Zuolian et al. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater. *International Journal of Photoenergy*, v. 2012, 2012.
- CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons, 2003.
- DOWELL SCHLUMBERGER, *Cementing Technology*, Ed. Nova Communications Ltd, London, England, 1984.
- FIGUEIREDO, V.V. *Síntese, caracterização e reatividade de nanopartículas de óxido de ferro*. 2016. 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Nanotecnologia) - Programa de Engenharia da Nanotecnologia - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.
- FRANUS, Wojciech; PANEK, Rafal; WDOWIN, Magdalena. SEM investigation of microstructures in hydration products of portland cement. *In: 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress*. Springer, Cham, 2015. p. 105-112.
- GHAZANLOU, Siamak Imanian et al. A comparative study on the mechanical, physical and morphological properties of cement-micro/nanoFe₃O₄ composite. *Scientific reports*, v. 10, n. 1, p. 1-14, 2020.
- GUIZANI, Mokhtar et al. Polyethylene Glycol-Coated Magnetic Nanoparticles-Based Draw Solution for Forward Osmosis. *Sanitation Value Chain*, v. 4, n. 1, p. 27-37, 2020.
- GUPTA, Ajay Kumar; GUPTA, Mona. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005.

HAYASHI, Koichiro et al. One-pot biofunctionalization of magnetic nanoparticles via thiol–ene click reaction for magnetic hyperthermia and magnetic resonance imaging. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 12, p. 3768-3772, 2010.

HEWLETT, Peter; LISKA, Martin (Ed.). *Lea's chemistry of cement and concrete*. Butterworth-Heinemann, 2019.

HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle. *Nature*, v. 152, n. 3847, p. 102-103, 1943.

HORSZCZARUK, Elzbieta. Properties of cement-based composites modified with magnetite nanoparticles: A review. *Materials*, v. 12, n. 2, p. 326, 2019.

ISO / TS 80004-4: 2011. Nanotechnologies – Vocabulary – Part 4: Nanostructured materials, 1st ED, 2011.

ISO 10426-2, *Cements and Materials for Well Cements – Part 2: Testing of Well Cements*, 1st Ed, 2003.

JUILLAND, Patrick et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 40, n. 6, p. 831-844, 2010.

KABIR, Ehsanul et al. Environmental impacts of nanomaterials. *Journal of environmental management*, v. 225, p. 261-271, 2018.

KAFROUNI, Lina; SAVADOGO, Oumarou. Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia. *Progress in Biomaterials*, v. 5, n. 3-4, p. 147-160, 2016.

KHOSHAKHLAGH, Ali; NAZARI, Ali; KHALAJ, Gholamreza. Effects of Fe₂O₃ nanoparticles on water permeability and strength assessments of high strength self-compacting concrete. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 28, n. 1, p. 73-82, 2012.

KLOTZ, S. et al. Magnetism and the Verwey transition in Fe₃O₄ under pressure. *Physical Review B*, v. 77, n. 1, p. 012411, 2008.

KO, Saebom et al. Efficient removal of enhanced-oil-recovery polymer from produced water with magnetic nanoparticles and regeneration/reuse of spent particles. *SPE Production & Operations*, v. 32, n. 03, p. 374-381, 2017.

KREYLING, Wolfgang G.; SEMMLER-BEHNKE, Manuela; CHAUDHRY, Qasim. A complementary definition of nanomaterial. *Nano today*, v. 5, n. 3, p. 165-168, 2010.

LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., *et al.* "Erratum: Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications (Chemical Reviews (2008) 108 (2064))", *Chemical Reviews*, v. 110, n. 4, p. 2574, 2010.

LI, Hui; ZHANG, Mao-hua; OU, Jin-ping. Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement. *International Journal of fatigue*, v. 29, n. 7, p. 1292-1301, 2007.

LI, Qing et al. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, p. 1-7, 2017.

LOTHENBACH, B. et al. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement paste. *Cem Concr Res*, v. 37, n. 4, p. 483-91, 2007.

LU, An-Hui; SALABAS, E.L; SCHÜTH, Ferdi. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.

MACHALA, Libor; TUCEK, Jirí; ZBORIL, Radek. Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: a review. *Chemistry of Materials*, v. 23, n. 14, p. 3255-3272, 2011.

MAGALHÃES, F., 2008. *Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos*. Tese de doutorado, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

- MAHMOUD, Omar et al. Effect of ferric oxide nanoparticles on the properties of filter cake formed by calcium bentonite-based drilling muds. *SPE Drilling & Completion*, v. 33, n. 04, p. 363-376, 2018.
- MAMANI, J. B. et al. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid. *Materials Characterization*, v. 81, p. 28-36, 2013.
- MARTÍN-BANDERAS, Lucía et al. Application of flow focusing to the break-up of a magnetite suspension jet for the production of paramagnetic microparticles. *Journal of Nanomaterials*, v. 2011, 2011.
- MASCOLO, Maria Cristina; PEI, Yongbing; RING, Terry A. Room temperature coprecipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*, v. 6, n. 12, p. 5549-5567, 2013.
- MUTHUKUMARAN, T.; GNANAPRAKASH, G.; PHILIP, John. Synthesis of stable magnetic nanofluids of different particle sizes. *Journal of Nanofluids*, v. 1, n. 1, p. 85-92, 2012.
- NAIR, Sriramy D. et al. Cement displacement and pressure control using magnetorheological fluids. In: *SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers, 2015.
- NAZARI, Ali et al. Benefits of Fe₂O₃ nanoparticles in concrete mixing matrix. *Journal of American Science*, v. 6, n. 4, p. 102-106, 2010.
- NELSON, Erik B., GUILLOT, D. (Ed.). *Well cementing*. SCHLUMBERGER, 2006.
- NETO, Weslany Silvério et al. Superparamagnetic nanoparticles stabilized with free-radical polymerizable oleic acid-based coating. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 739, p. 1025-1036, 2018.
- NGUYEN, Minh Phuong et al. Encapsulation of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with polyaspartamide biopolymer for hyperthermia therapy. *European Polymer Journal*, v. 122, p. 109396, 2020.
- NICULESCU, Adelina-Gabriela; CHIRCOV, Cristina; GRUMEZESCU, Alexandru Mihai. Magnetite nanoparticles: synthesis methods—a comparative review. *Methods*, 2021.

OLIVEIRA, Tassiane A. et al. Use of Raman spectroscopy to characterize the effect of nanomagnetite as an addition to Portland cement paste on mitigating internal sulfate attack. *Construction and Building Materials*, v. 262, p. 120803, 2020.

PARK, Jongnam et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature materials*, v. 3, n. 12, p. 891-895, 2004.

PEDROSA, Herman Camilo et al. Hydration of Portland cement accelerated by CSH seeds at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, v. 129, p. 105978, 2020.

PETROBRAS. *Pre-Salt*. Petrobras, 2020. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/en/our-activities/performance-areas/oil-and-gas-exploration-and-production/pre-salt/>>. Acesso em: 05 mar. 2020, 21:30:00.

RAMIMOGHADAM, Donya; BAGHERI, Samira; HAMID, Sharifah Bee Abd. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 368, p. 207-229, 2014.

REHMAN, Attiya et al. Nanostructured maghemite and magnetite and their nanocomposites with graphene oxide for photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Chemistry and Physics*, v. 256, p. 123752, 2020.

RITCHIE, Mark et al. An Unconventional Study on the Bond Strength of the Casing/Cement Interface and the Benefits of Nanoparticle Additives. In: *SPE Symposium: Decommissioning and Abandonment*. Society of Petroleum Engineers, 2019.

ROCA, A. G. et al. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 22, p. 224002, 2009.

ROCO, Mihail C. National nanotechnology initiative-past, present, future. *Handbook on nanoscience, engineering and technology*, v. 2, 2007.

ROSANO, Henri L. et al. Microemulsions: a commentary on their preparation. *J Soc Cosmet Chem*, v. 39, n. June, p. 201-209, 1988.

SALEH, Tawfik A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, p. 101067, 2020.

SALUNKHE, Ashwini B.; KHOT, Vishwajeet M.; PAWAR, S. H. Magnetic hyperthermia with magnetic nanoparticles: a status review. *Current topics in medicinal chemistry*, v. 14, n. 5, p. 572-594, 2014.

SARGAM, Yogiraj; WANG, Kejin. Hydration kinetics and activation energy of cement pastes containing various nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, v. 216, p. 108836, 2021.

Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR), Scientific Basis for the Definition of the Term “nanomaterial”, *European Commission DG Health & Consumers*, European Union (2010), doi:10.2772/39703.

SCHLUMBERGER. *Oilfield Glossary*. Schlumberger, 2021. Disponível em: <<https://glossary.oilfield.slb.com/en/>>. Acesso em: 25 jun. 2021, 07:30:00.

SCRIVENER, Karen L.; JUILLAND, Patrick; MONTEIRO, Paulo JM. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 38-56, 2015.

SCRIVENER, Karen L.; NONAT, André. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and concrete research*, v. 41, n. 7, p. 651-665, 2011.

SEIFAN, Mostafa et al. Amine-modified magnetic iron oxide nanoparticle as a promising carrier for application in bio self-healing concrete. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 102, n. 1, p. 175-184, 2018.

SIEGEL, Richard W.; HU, Evelyn (Ed.). *Nanostructure science and technology: R & D status and trends in nanoparticles, nanostructured materials and nanodevices*. Springer Science & Business Media, 1999.

SIKORA, Pawel et al. The influence of nano-Fe₃O₄ on the microstructure and mechanical properties of cementitious composites. *Nanoscale research letters*, v. 11, n. 1, p. 182, 2016.

SINGH, Manoj; MANIKANDAN, S.; KUMARAGURU, A. K. Nanoparticles: a new technology with wide applications. *Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 1, n. 1, p. 1-11, 2011.

STATNANO. *Nano-related indicators*. 2021. Disponível em: <<https://statnano.com/report/s29>>. Acesso em: 01 mai. 2021, 20:43:30.

SUN, Shouheng; ZENG, Hao. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 28, p. 8204-8205, 2002.

TEJA, Aryn S.; KOH, Pei-Yoong. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, v. 55, n. 1-2, p. 22-45, 2009.

TIWARI, Jitendra N.; TIWARI, Rajanish N.; KIM, Kwang S. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, v. 57, n. 4, p. 724-803, 2012.

UEG. *Ciências Moleculares*. Universidade Estadual de Goiás, 2015.

UNSOY, Gozde et al. Magnetite: from synthesis to applications. *Current topics in medicinal chemistry*, v. 15, n. 16, p. 1622-1640, 2015.

VIPULANANDAN, C. et al. Iron nanoparticle modified smart cement for real time monitoring of ultra deepwater oil well cementing applications. In: *Offshore technology conference*. Offshore Technology Conference, 2015.

VIPULANANDAN, C.; MOHAMMED, A. Magnetic field strength and temperature effects on the behavior of oil well cement slurry modified with iron oxide nanoparticles and quantified with vipulanandan models. *Journal of Testing and Evaluation*, v. 48, n. 6, 2020.

VIPULANANDAN, C.; MOHAMMED, A. Smart cement modified with iron oxide nanoparticles to enhance the piezoresistive behavior and compressive strength for oil well applications. *Smart Materials and Structures*, v. 24, n. 12, p. 125020, 2015.

VORKINN, P. B. et al. Cement slurry qualification, field mixing, and quality assurance procedures for coiled-tubing squeeze operations in Prudhoe Bay, Alaska. In: *SPE Western Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers, 1993.

WANG, Xiaoping et al. Application of micro-nanostructured magnetite in separating tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane from environmental water by magnetic solid phase extraction. *Plos one*, v. 16, n. 5, p. e0251021, 2021.

WOO, Kyoungja et al. Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Chemistry of materials*, v. 16, n. 14, p. 2814-2818, 2004.

WU, Wei; HE, Quanguo; JIANG, Changzhong. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale research letters*, v. 3, n. 11, p. 397, 2008.

XIAO, Xuze et al. Phosphorus removal and recovery from secondary effluent in sewage treatment plant by magnetite mineral microparticles. *Powder Technology*, v. 306, p. 68-73, 2017.

YAZDI, N. Abdoli et al. To study the effect of adding Fe₂O₃ nanoparticles on the morphology properties and microstructure of cement mortar. *Life Science Journal*, v. 8, n. 4, p. 550-554, 2011.

ZHOU, Kaibo et al. Application of magnetic nanoparticles in petroleum industry: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 188, p. 106943, 2020.