

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE CIMENTOS**

MIZRAIM BESSA TEIXEIRA

EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO E TÉRMICO SOBRE A INFLUÊNCIA
POZOLÂNICA DA CINZA DA CASCA DE ARROZ EM PASTAS DE CIMENTO PARA
POÇOS DE PETRÓLEO

Natal, Dezembro de 2016

MIZRAIM BESSA TEIXEIRA

**EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO E TÉRMICO SOBRE A INFLUENCIA
POZOLÂNCIA DA CINZA DA CASCA DE ARROZ EM PASTAS DE CIMENTO PARA
POÇOS DE PETRÓLEO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Centro de Ciências Exatas e da
Terra da Universidade Federal do Rio Grande do
Norte,

Orientador: Prof^o. Dr^o. Julio Cezar de
Oliveira Freitas

Coorientador: Me. Paulo Henrique Silva
Santos

Natal, Dezembro de 2016

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial do Instituto de Química - IQ

Teixeira, Mizraim Bessa.

Efeito do tratamento ácido e térmico sobre a influência pozolânica da cinza da casca de arroz em pastas de cimento para poços de petróleo / Mizraim Bessa Teixeira. - Natal, 2016.
31f.: il.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Natal, 2016.
Orientador: Prof°. Dr°. Julio Cezar de Oliveira Freitas , Co-orientador: Me. Paulo Henrique Silva Santos.

1. Atividade pozolânica - Monografia. 2. Cimento Portland - Monografia. 3. Química - Petróleo - Monografia. 4. Concreto - Cinza da casca de arroz - Monografia. I. Freitas, Julio Cezar de Oliveira. II. Santos, Paulo Henrique Silva. III. Título.

RN/UF/BS-IQ

CDU 691.332

MIZRAIM BESSA TEIXEIRA

**EFEITO DO TRATAMENTO ÁCIDO E TÉRMICO NA ATIVIDADE
POZOLÂNCIA DA CINZA DA CASCA DE ARROZ EM PASTAS DE CIMENTO PARA
POÇOS DE PETRÓLEO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Centro de Ciências
Exatas e da Terra da Universidade
Federal do Rio Grande do Norte,

Natal, 2016

Banca Examinadora

Prof. Dr. Julio Cezar de Oliveira Freitas – IQ/UFRN
ORIENTADOR

Me. Paulo Henrique Silva Santos
MEMBRO DA BANCA

Prof^a. Dr. Renata Martins Braga – EAJ/UFRN
MEMBRO DA BANCA

RESUMO

A busca por matérias primas alternativas impulsiona os estudos com materiais considerados rejeitos na indústria. A casca de arroz, assim como o bagaço de cana e outros subprodutos, apresenta uma significativa quantidade de sílica em sua composição. Ao se calcinar a casca obtemos a cinza da casca de arroz, que aqui chamamos de CCA. A CCA é um material pozolânico que quando adicionado ao cimento reage com o hidróxido de cálcio (CH) liberado na hidratação do cimento. A portlandita, como é denominado esse hidróxido de cálcio, não contribui com a resistência mecânica do cimento, sua presença no cimento curado é indesejada. Quando a sílica da casca reage com a Portlandita forma-se um composto cimentício, o silicato de cálcio hidratado, CSH. O CSH é o principal responsável pela resistência do cimento curado, assim, quando o material pozolânico reage com a Portlandita gerando CSH secundário, aumenta a sua resistência mecânica. Existem tratamentos ácidos da casca já relatados. Nesse trabalho, as concentrações do ácido HCl usadas foram de 1-3M. As concentrações escolhidas foram baseadas nas concentrações usadas por artigos da literatura. Utilizamos três temperaturas de calcinação, 500, 700 e 900°C. Com essa cinza obtida, formulamos 2,5 ml de pasta de cimento (CPP Classe G) e deixamos curar por 28 dias a 38°C. Os resultados mostram que há uma tendência à cristalinidade da cinza com o aumento da temperatura de calcinação, logo, altas temperaturas são desnecessárias. Também foi possível observar que o tratamento ácido pode ser dispensado a baixas temperaturas de calcinação, eliminando assim a etapa de lavagem ácida. Com isso foi possível concluir que a CCA pode ser empregada em pastas de cimento para poços de petróleo. A baixas temperaturas de calcinação o tratamento ácido é dispensável, tornando ainda mais barato usar a cinza para formulações de pasta.

Palavras-chave: Cinza da casca de arroz, Cimento Portland, Atividade pozolânica.

Agradecimentos

Agradeço infinitamente à Deus por ter me ajudado até aqui, ter colocado ou tirado pessoas da minha vida. A seu filho Jesus Cristo por ser um exemplo de homem para eu seguir e ensinar o que é o verdadeiro amor.

Agradeço à minha família, irmão Bláudio, DJ Negrito e minhas irmãs; à minha mãe por ter me ensinado tanto e cuidado de mim; ao meu pai por ter me apoiado e nunca se ausentar. Ao meu amigo Tyronne por ter me ajudado no começo de tudo.

Agradeço à minha noiva por ser meu porto seguro sempre, a meus professores que se empenharam em nos ensinar coisas muito além do conteúdo disciplinar; Professor Júlio, PH, Adriano, Wilha, D.Sílvia e Fabrício por sempre me ajudarem; a todos os meus colegas e irmãos de trabalho, em especial Breno Brait por dividirmos tantos momentos bons.

Com certeza hei de esquecer de citar muitas pessoas, mas quero agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para a formação do meu intelecto e caráter.

Sumário

1.INTRODUÇÃO	8
2.OBJETIVOS.....	9
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
3.1. CIMENTO PORTLAND	10
O cimento Portland anidro possui 4 fases principais, são elas: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF	10
3.3 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	11
3.4.A cinza da casca de arroz (CCA):	11
4.MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1 MATERIAIS.....	13
4.2 TRATAMENTO DA BIOMASSA	13
4.3 PREPARO DA PASTA DE CIMENTO	13
4.4 DRX.....	14
4.5 TGA.....	14
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
5.1 EFEITO DOS TRATAMENTOS NA CRISTALINIDADE DA CCA	16
5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA	19
6.CONCLUSÃO	30
7.REFERÊNCIAS.....	31

1.INTRODUÇÃO

A casca de arroz é um rejeito da indústria alimentícia rico em sílica e de baixo custo de obtenção. Vários autores já mostraram que um tratamento prévio nas cascas (Tratamento ácido com HNO_3 , NaOH , HCl entre outros) e uma calcinação com temperaturas variando entre 400°C e 1000°C melhoram a qualidade da sílica, bem como remove diversas impurezas metálicas produzindo uma cinza de casca de arroz com sílica reativa de alta área superficial específica (SOARES et al., 2014).

A cimentação de poços de petróleo objetiva promover o isolamento hidráulico do poço através do preenchimento do espaço anular à fim de proteger o revestimento contra uma série de fatores que podem danificar o equipamento ou comprometer a operação por inteiro e também prevenir qualquer dano ambiental mais grave.

Logo, uma operação de cimentação mal realizada pode comprometer seriamente a produção de um determinado poço.

Um dos fatores que comprometem uma operação desse porte é a baixa resistência mecânica do cimento, que é diretamente afetada pela ausência de sílica reativa (SiO_2) na hidratação do cimento, que reage com o ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), dando origem a silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), responsáveis pela resistência mecânica do cimento. (NELSON 1990)

A adição de sílica (SiO_2) em pastas de cimento produz fases cristalinas ricas em sílica.

Normalmente, a relação cálcio/ sílica do cimento hidratado é em torno de 2,8.

O uso de materiais pozolânicos, como a cinza da casca de arroz (CCA), diminui a relação cálcio/sílica. No caso de pastas para aplicação em condições de elevadas temperaturas essa relação deve ser próxima a 1,0 para que possa reduzir a formação de fases ricas em cálcio, aumentando assim a resistência à compressão (LUKE, 2004).

2.OBJETIVOS

Diante o exposto, esse trabalho tem como objetivo avaliar a influência do tratamento ácido e térmico na atividade pozolânica da cinza de casca de arroz para aplicação como material pozolânico em pastas de cimento Portland para aplicação em poços petrolíferos.

3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland foi descoberto em 1824 por Joseph Aspdin, um químico britânico(o nome Portland foi dado homenagem à ilha britânica de Portland, no condado de Dorset.),sendo que apenas em 1883 foi utilizado para cimentação de poços e petróleo, na Califórnia.

É um aglomerante hidráulico, ele é produzido pela moagem do clínquer, que consiste essencialmente de silicatos e outras formas de sulfatos de cálcio, levando ainda gesso que servirá como controlador de pega. O diâmetro normal do clínquer varia entre 20 e 25 mm, clínquer é produzido ao ser aquecido a altas temperaturas (FREITAS, 2008;Metha, 2001).

O cimento Portland anidro possui 4 fases principais, são elas: C₃S C₂S, C₃A e C₄AF.

C₃S – Silicato Tricálcico.

A alita(C₃S) é a principal responsável pelas propriedades hidráulicas e mecânicas do cimento, ela reage rapidamente com a água provocando uma imediata liberação de calor e elevada resistência inicial. Sua hidratação começa em poucas horas. O C₃S é responsável pela resistência inicial do cimento (FREITAS, 2008).

C₂S – Silicato Dicálcico

A belita reage lentamente com a água, apresentando inicialmente baixa resistência mecânica, porém a longo prazo ela atua no aumento da resistência final do cimento.

C₃A – Aluminato Tricálcico

O aluminato tricálcico é o principal responsável pela pega do cimento, pois reage rapidamente com a água e se cristaliza em poucos minutos, atua junto do C₃S para garantir a resistência mecânica inicial.

C₄AF – Ferro-aluminato Tetracálcico

A ferrita apresenta baixo valor hidráulico e tem pequena participação na resistência inicial e final do cimento (FREITAS, 2008). A tabela 1 mostra o significado das abreviações.

Tabela 1 Nomenclaturas

C = CaO	C ₃ S = 3CaO.SiO ₂
S = SiO ₂	C ₂ S = 2CaO.SiO ₂
A = Al ₂ O ₃	C ₃ A = 3CaO.Al ₂ O ₃
F = Fe ₂ O ₃	C ₄ AF = 4CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃
H = H ₂ O	

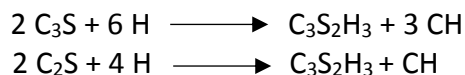
3.3 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

A hidratação do cimento Portland se dá pelas reações de hidratação dos componentes anidros do cimento (C_3S , C_2S , C_3A e o C_4AF). Ao se adicionar água ao cimento Portland, ocorre o início de uma série complexa de reações de dissolução de compostos anidros e a formação de novas fases hidratadas na solução. Nesse estágio, há um aumento da taxa de liberação de calor. Esta taxa diminui rapidamente durante o período de indução devido a formação do CSH que isola o núcleo do grão de cimento. Isso ocorre a partir dos 15 minutos iniciais até cerca de 4 horas após a mistura (JOLICOUER e SIMARD, 1998).

O processo de hidratação do silicato tricálcico (C_3S) e silicato dicálcico (C_2S) ocorrem simultaneamente, produzindo silicato de cálcio hidratado (C-SH) e hidróxido de cálcio (CH) que está na forma de Portlandita. (NELSON, 1990)

Como estamos interessados na influência da CCA sobre a RC (Pela diminuição da presença de Portlandita, que deve ser consumida pela sílica da casca), focaremos nas reações de hidratação das fases C_3S e C_2S principalmente.

Aqui vêm as reações:



Na hidratação do cimento Portland comum, cerca de 15 a 25% de CH em volume é formado, sendo necessário até 25% de sílica ativa para consumir a maior parte do CH formado (TAYLOR, 1990).

Portlandita (CH) não contribui para a resistência do cimento curado. A CCA será responsável por fornecer ao sistema sílica reativa, que por sua vez consumirá a Portlandita devido à atividade pozolânica da cinza, incrementando assim a resistência mecânica da pasta de cimento.

3.4.A cinza da casca de arroz (CCA):

A cinza da casca de arroz é um material pozolânico rico em sílica. De acordo com Lech W.O. Soares *et al*, mais de 92% da CCA é composto por sílica.

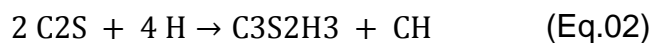
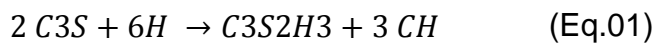
Pozolanas são o mais importante grupo de extensores de cimento. Eles são definidos em conformidade com a designação ASTM International C-219-55 como se

segue: "Um material silicioso ou silicioso e aluminoso, que em si mesmo possui pouco ou nenhum valor de cimento, mas irá, em forma finamente dividida e na presença de humidade, reagir quimicamente com o hidróxido de cálcio a temperaturas normais, para formar compostos que possuem propriedades de cimento. "

Assim, pozolanas não só estendem os sistemas de cimento Portland, mas também reagem com o hidróxido de cálcio liberado do cimento durante a hidratação e contribui para a resistência à compressão do produto conjunto (NELSON,2005).

Atividade pozolânica é definida como a capacidade que uma determinada pozolana tem em reagir com o hidróxido de cálcio (Portlandita, CH), isto é, quanto maior o valor do hidróxido de cálcio consumido pela pozolana, maior a sua atividade.

As reações a seguir demonstram como ocorre.

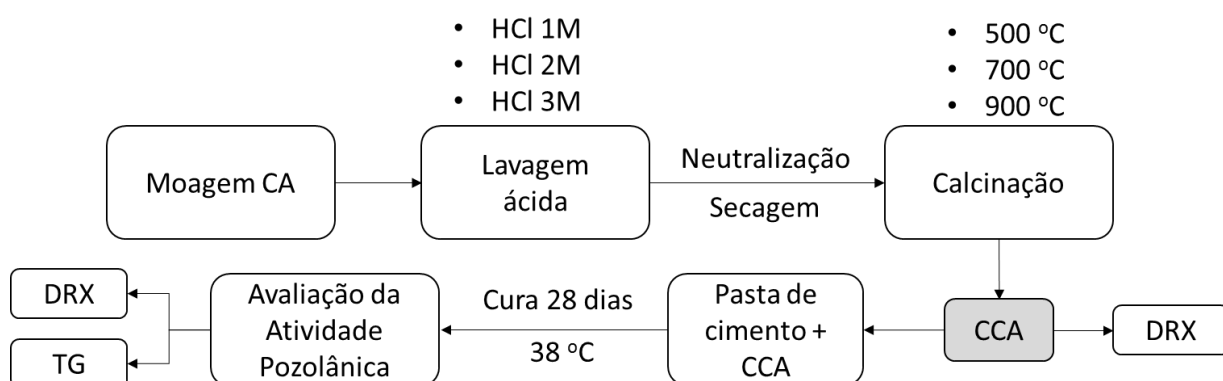


Nas reações de hidratação do cimento, a sílica reativa disponível no meio reage com a portlandita - Ca(OH)₂ - formando o silicato de cálcio hidratado (CSH) que é o maior responsável por conferir resistência mecânica final do cimento devido sua estrutura completamente amorfa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Utilizou-se casca de arroz (CA) vinda da cidade de Caicó/RN, Ácido Clorídrico às concentrações de 1M, 2M e 3M e água para a neutralização da casca.



4.2 TRATAMENTO DA BIOMASSA

Primeiramente a casca foi colocada num moinho, sem controle de granulometria. As cascas moídas foram então lixiviadas com HCl.

Foram utilizadas concentrações de HCl de 1M, 2M e 3M para lixiviar as cascas à temperatura laboratorial (22°C).

As cascas foram lixiviadas por cerca de 1h e depois lavadas com água até a identificação de um $\text{pH} = 7,0$ com uma fita de pH .

Feito isso, foram levadas à estufa por 24h à uma temperatura de 100°C. Após secas e frias, foram feitas calcinações das amostras à 500°C, 700°C e 900°C; 3h de calcinação numa rampa de 10°C/min.

4.3 PREPARO DA PASTA DE CIMENTO

Após obtermos a cinza da casca de arroz (CCA) foi feita uma formulação para 2,5ml de pasta de cimento classe G adicionando as cinzas à 35% de concentração em massa à fim de aproximar a relação Cálcio/Sílica à 1,0.

Tabela 1. Formulação da pasta

Aditivo	Concentração	Massa (g)
Cimento	51.6 %	2,316
Água	35%	0,816
CCA	6.656 gpc	1,366

Essas pastas foram misturadas à mão num copo, transferidas à um eppendorf e levadas ao banho térmico para a cura, por 28 dias.

4.4 DRX

Primeiro utilizamos a análise de DRX após a calcinação da casca. Para isso, a casca calcinada foi macerada e peneirada de forma passante utilizando uma peneira 250 mesh.

Novamente, após 28 dias de cura novas análises foram feitas, repetindo-se a maceração e peneiramento.

Segue a configuração da análise de DRX

Tabela 2 Configuração DRX

Corrente (mA)	25
Voltagem (mV)	40
2theta (°)	5-60 para CCA e 5-80 para CCAC
Tempo (s)	0.6
Incremento (°/s)	0,02

4.5 TGA

As análises termogravimétricas foram feitas nas amostras de cimento curado.

Segue a configuração da TG

Tabela 3 Configuração TG

Taxa de temperatura (°C/min)	15
Temperatura (°C)	600
Gás	Nitrogênio

Segundo El-Jazairi e Illston (1980) a faixa de temperatura referente à perda de massa da Portlandita é de 440-580 °C. Foi adotada uma faixa entre 400-500 °C para cálculos de perda de massa.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EFEITO DOS TRATAMENTOS NA CRISTALINIDADE DA CCA

Os difratogramas das cinzas mostraram que a baixas temperaturas o tratamento ácido não afeta significativamente a morfologia da cinza.

Figura 1 DRX CCA 500

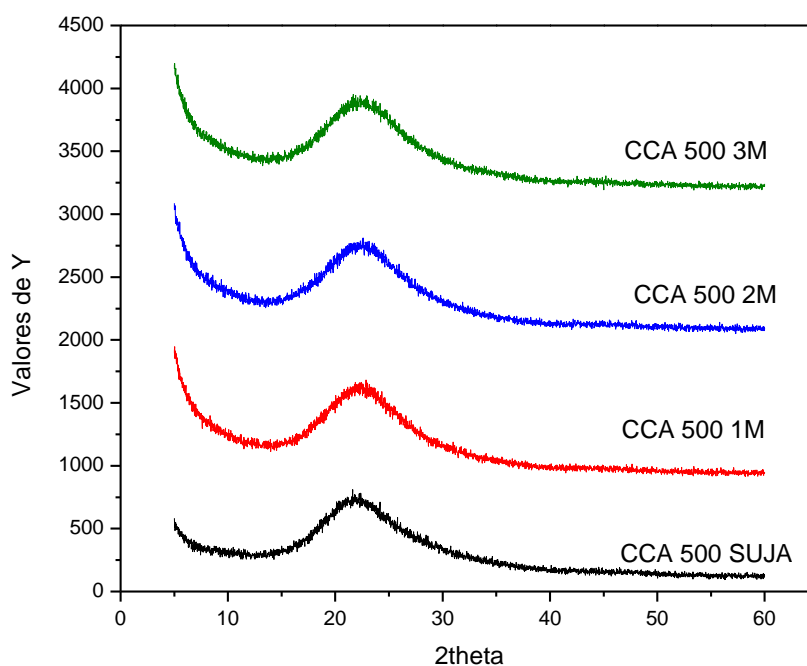


Figura 2.1 DRX CCA 700

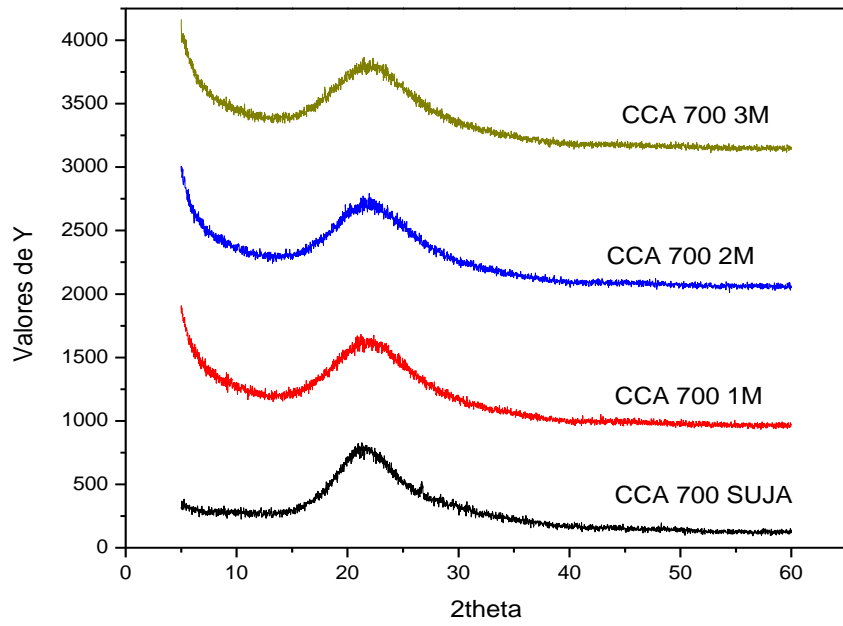
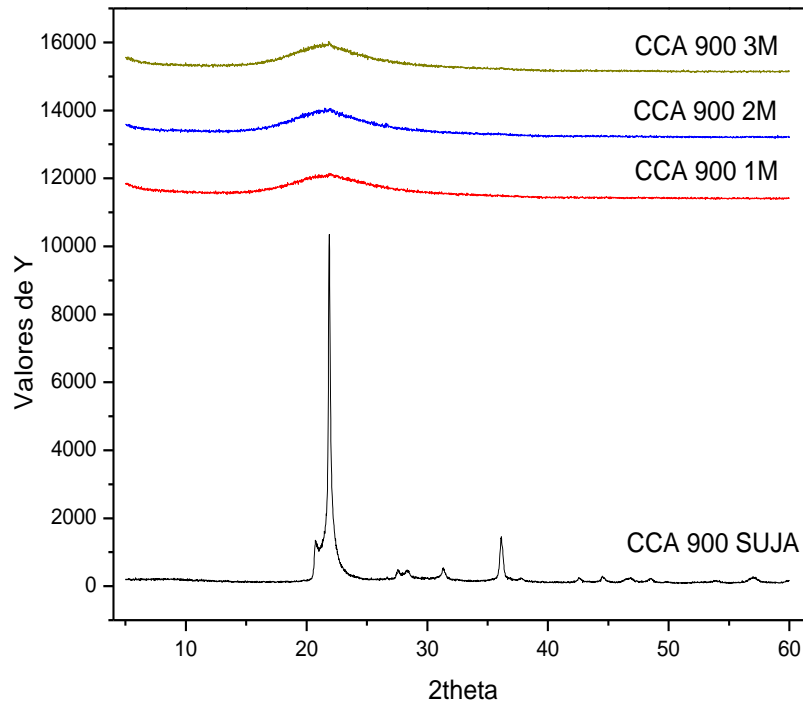


Figura 2.2 DRX CCA 900



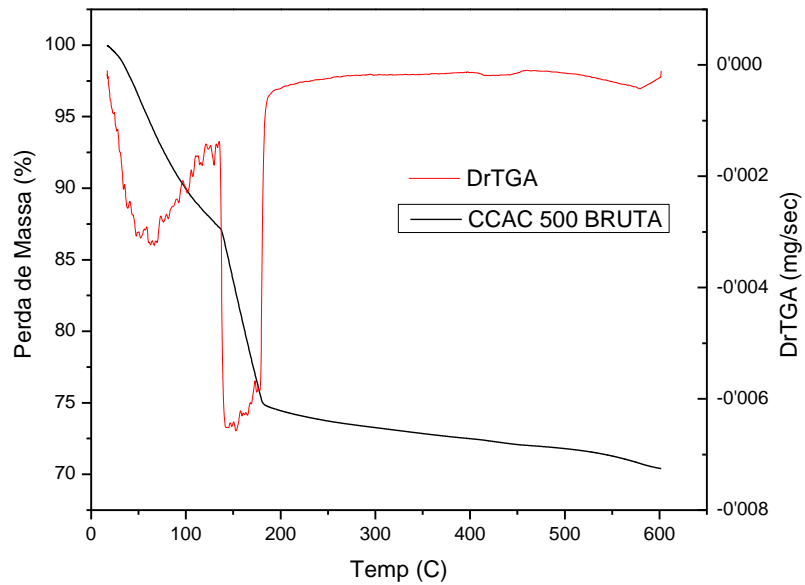
Na temperatura mais alta o tratamento é importante para tornar a cinza mais reativa. A cinza bruta calcinada a 900°C adquire uma cristalinidade alta, afetando seu desempenho pozolânico na hidratação do cimento, como veremos nas TG's, a CCA 900 BRUTA foi a amostra que apresentou maior perda de massa de Portlandita.

Com os difratogramas da CCA sabemos a morfologia da cinza, que deve ser amorfa para melhor desempenho pozolânico. Quando comparados com o difratograma da CCA não-tratada vemos que o tratamento ácido não afetou significativamente a morfologia da cinza às temperaturas de 500 e 700°C, já a 900°C a diferença é enorme na cristalinidade da cinza da casca não tratada para a cinza das cascas tratadas. Assim vemos que o tratamento ácido não interfere significativamente na morfologia da cinza a temperaturas menores.

5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

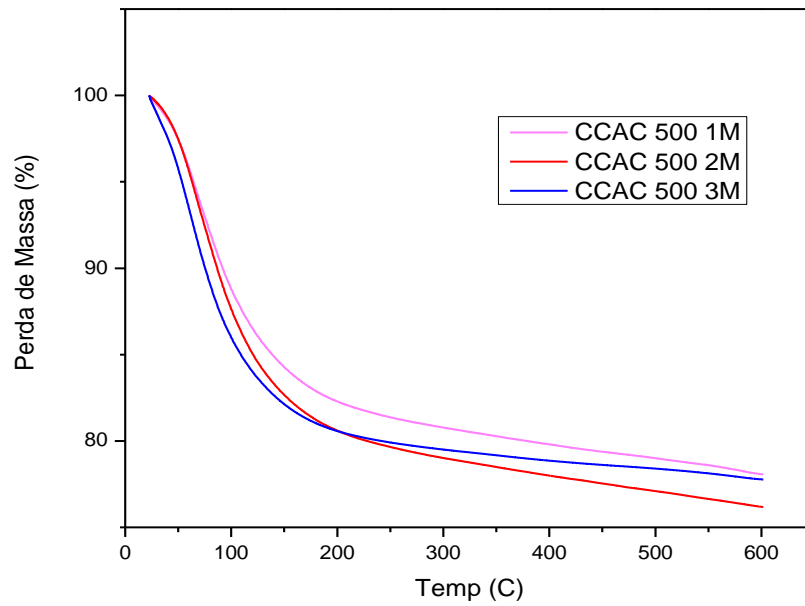
Comparando as análises termogravimétricas das CCAC tratadas com o da casca bruta podemos analisar a perda de massa da Portlandita.

Figura 5 TG CCAC 500 BRUTA



No caso das amostras calcinadas a 500° C praticamente não houve perda de massa de Portlandita (400-500° C).

Figura 5.1 TG CCAC 500



Comparadas com as cascas calcinadas a 500°C, a 700°C a perda de massa da Portlandita foi maior.

Figura 5 TG CCAC 700 BRUTA

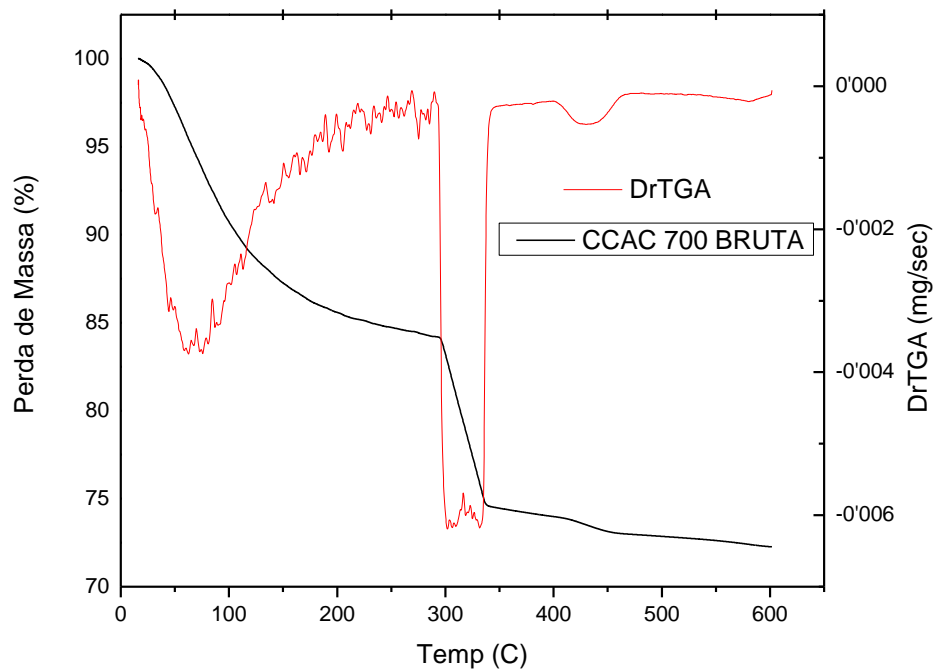
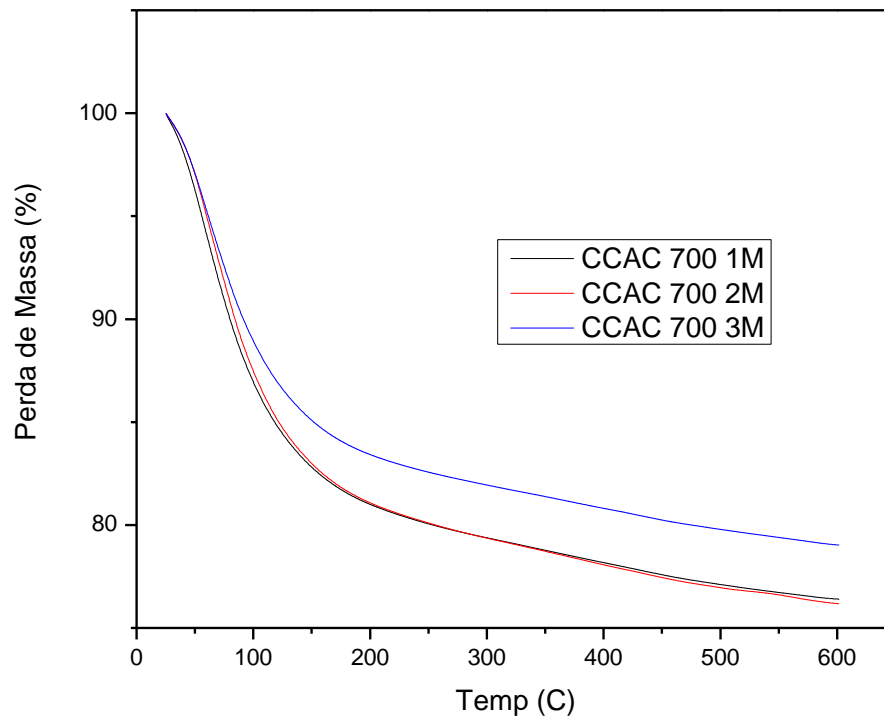


Figura 5.1 TG CCAC 700



As TGs das amostras CCAC 900° mostraram a maior taxa de perda de massa de Portlandita, indicando que altas temperaturas desfavorecem as reações pozolânicas.

Como era esperado, as amostras preparadas com a CCA 900 mostraram maior perda de massa.

Figura 5.2 TG CCAC 900 BRUTA

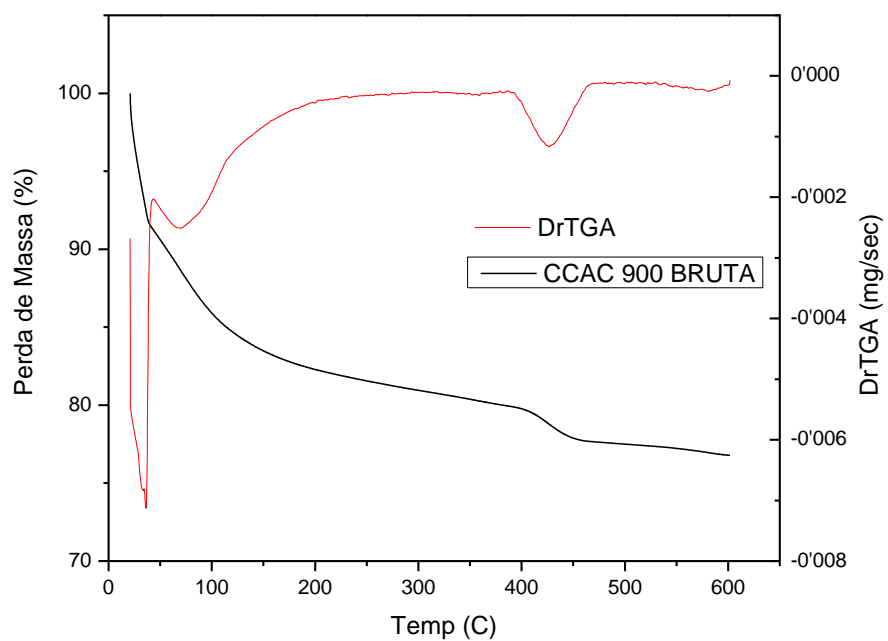
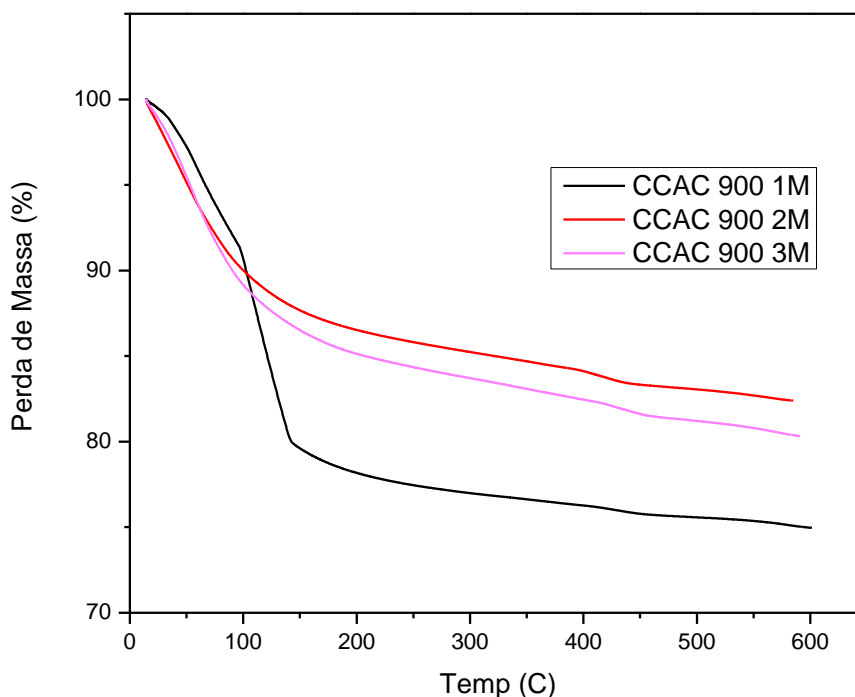


Figura 5.3 TG CCAC 900



A perda de massa foi calculada na faixa de temperatura entre 400-500°C, esse intervalo compreende o evento referente à Portlandita.

Tabela 4. Formulação da Pasta

Amostra	Perda de Massa (%)		
	500°C	700°C	900°C
1M	0,79	1,06	0,87
2M	0,89	1,40	1,40
3M	0,46	1,02	1,30
Bruta	0,69	1,12	2,27

A perda de massa na faixa entre 400-500°C corresponde à Portlandita, no caso, quanto menor a perda de massa menor sua presença na amostra, indicando uma atividade pozolânica efetiva.

Os melhores resultados foram obtidos à menores temperaturas de calcinação da casca, o que era esperado já que temperaturas mais altas tornam a sílica da casca mais cristalina. Essa sílica cristalina é menos reativa que a sílica amorfa, resultando numa atividade pozolânica não efetiva.

A 500°C, a CCA pode ser utilizada da maneira que veio da indústria e ainda assim obtemos uma baixa perda de massa de Portlandita – 0,69%. Isso é vantajoso por eliminar uma etapa no processo de obtenção da CCA.

As análises de DRX obtidas são mostradas abaixo.

Nos difratogramas estão destacados os três picos mais importantes da Portlandita, com eles inferimos a presença de CH no cimento.

Figura 4 DRX CCAC 1M

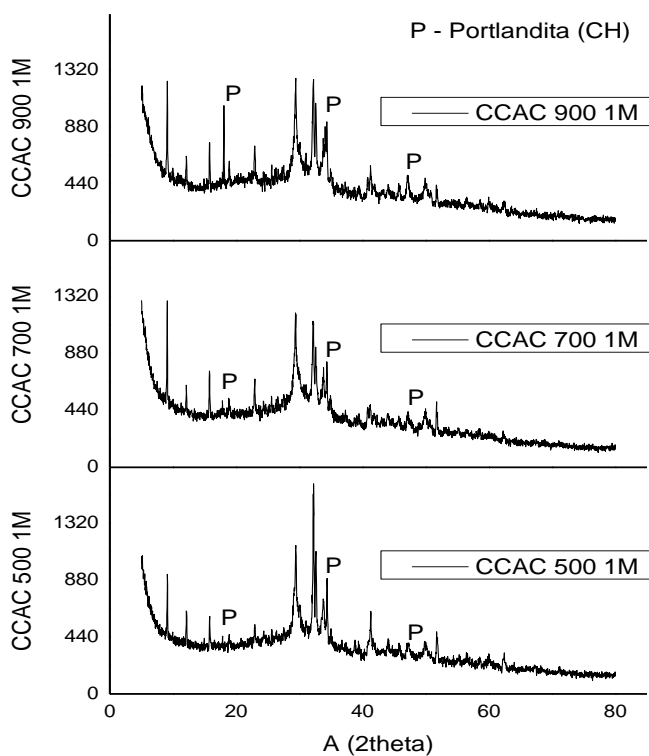


Figura 4.1 DRX CCAC 2M

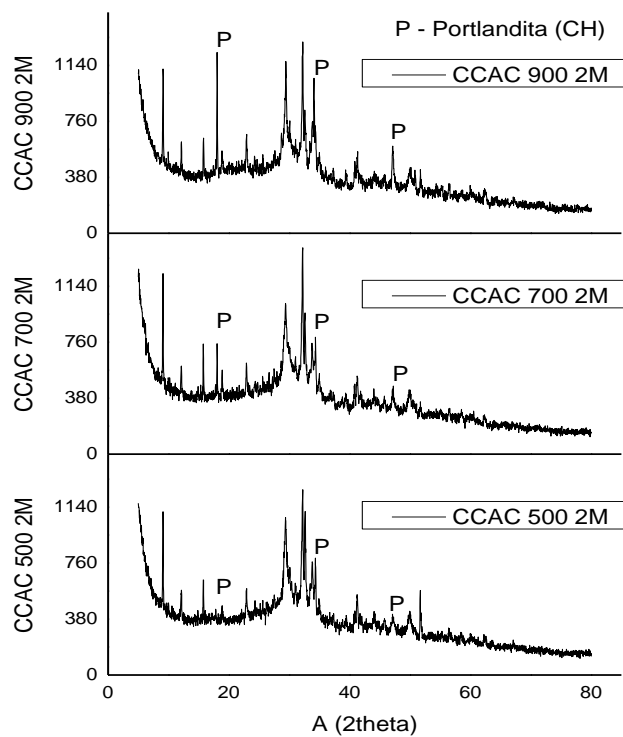
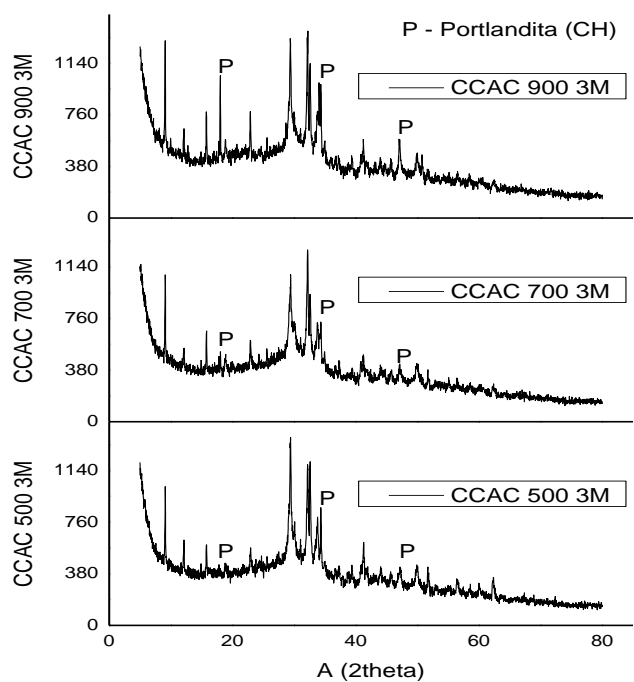


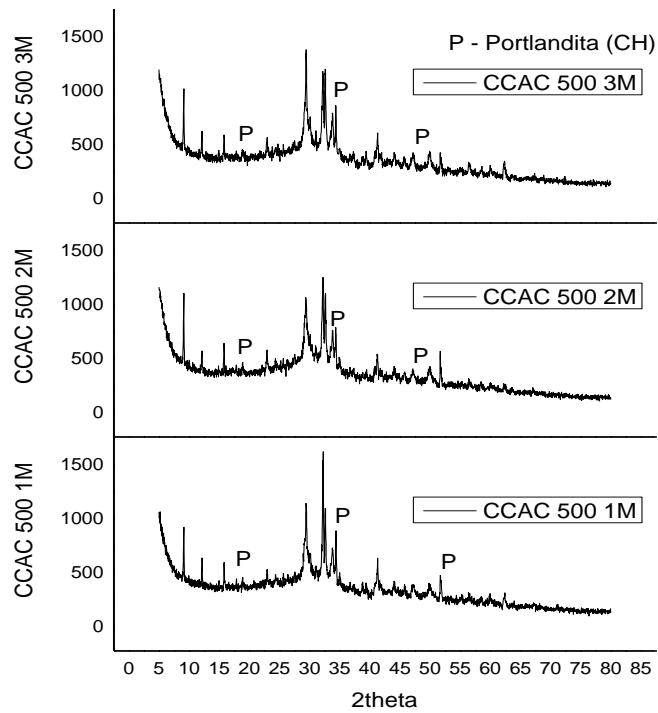
Figura 4.2 DRX CCAC 3M



Com os difratogramas acima fica clara a tendência à cristalinidade com o aumento da temperatura. Quanto mais cristalina a cinza se torna, menor sua atividade pozolânica.

Quando fixamos a temperatura de calcinação é possível analisar a influência do tratamento ácido.

Figura 4.3 DRX CCAC 500



As amostras calcinadas a 500° C tiveram melhor desempenho pozolânico, visto que a intensidade dos picos referentes à portlandita foram pouco intensos.

Figure 4.4 DRX CCAC 700

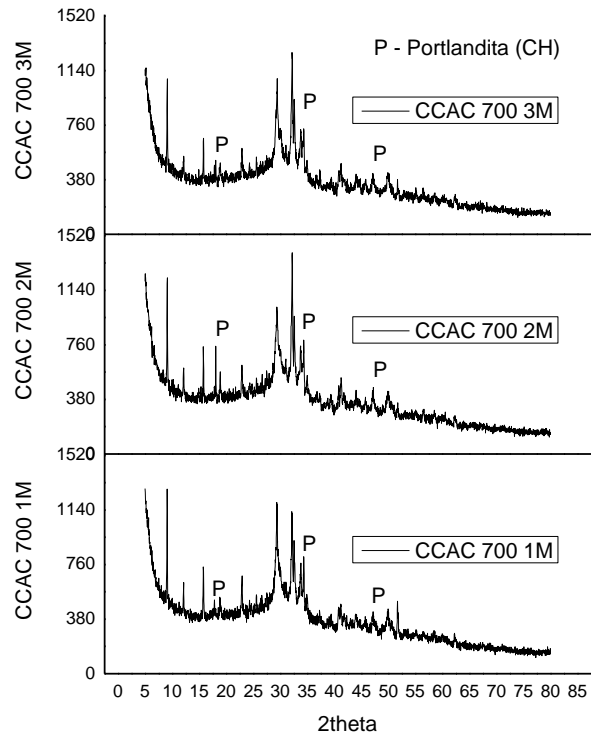
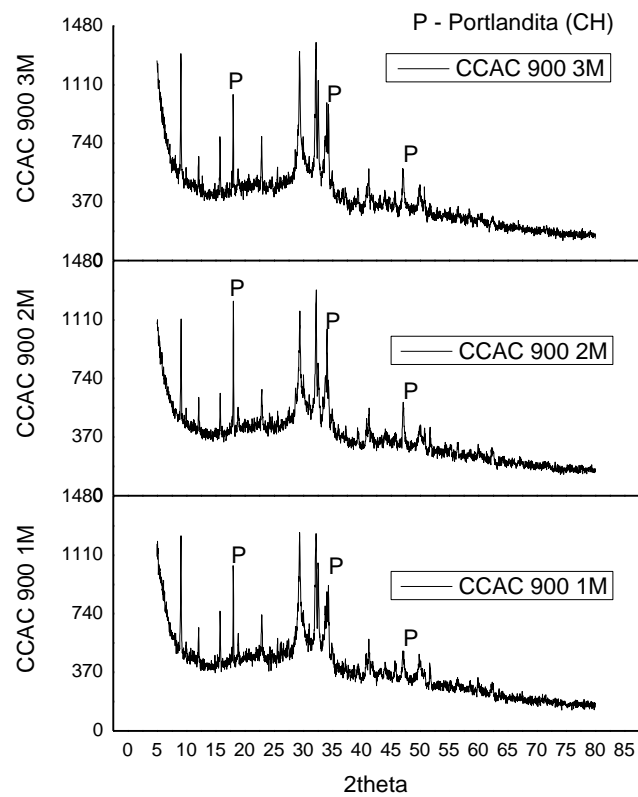


Figura 4.5 DRX CCAC 900



Pode-se perceber que a variação das concentrações apresenta resultados semelhantes a uma mesma faixa de temperatura, isso reforça a ideia de que o tratamento a temperaturas baixas de calcinação da casca é dispensável, para utilização na cimentação de poços. A atividade pozolânica da CCA reduziu conforme a temperatura de calcinação aumentou.

6. Conclusão

A cinza da casca de arroz pode ser usada na formulação de pastas cimentícias para poços de petróleo.

O tratamento ácido para as cascas calcinadas a 500°C é dispensável. Nessas temperaturas pode-se utilizar a casca não-tratada conforme veio da indústria e ainda assim obter uma baixa perda de massa de portlandita, indicando que esta foi majoritariamente consumida pela sílica da casca.

À temperatura de 900°C o tratamento ácido foi primordial, o uso da cinza da casca bruta não traria bons resultados devido sua altíssima cristalinidade. Temperaturas altas de calcinação afetam negativamente a atividade pozolânica da cinza.

7.Referencias

THOMAS, J.E. Fundamentos de engenharia do petróleo, Editora Interciência. Petrobrás, Rio de Janeiro, 2004.

NELSON, E.B., Well cementing, Saint-Etienne: Schlumberger Educational Services, 1990.

ROSZCZYNIALSKI, W. "Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 70, 2002: 387–392.

FORDHAM, C. J., e I. J. SMALLEY. "A simple thermogravimetric study of hydrated cement." Cement and Concrete Research 15, 1985: 141-144.

Soares Lech W.O. et al., The effect of rice husk ash as pozzolan in addition to cement Portland class G for oil well cementing, 2015.

Nelson, E.B., Guillot, D., 2006. Well Cementing, second ed. Schlumberger, Texas. Paya, J., 2003. Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R–lime pastes. Cem. Concr. Res. 33, 1085–1091.