

Uso de planejamento experimental de misturas compostas de cimento comercial e sílica flour para poços petrolíferos

Use of experimental design of mixtures composed of commercial cement and silica flour for oil wells

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça¹, Osires de Medeiros Melo Neto^{1,*}, Ingridy Minervina Silva¹, Danielle do Nascimento Silva Oliveira², Robson Kel Batista de Lima¹, John Kennedy Guedes Rodrigues¹, Crislene Rodrigues da Silva Morais², Ulisses Targino Bezerra²

¹Universidade Federal de Campina Grande. Departamento de Engenharia Civil. Campina Grande-PB, 58429-900, Brasil.

²Universidade Federal de Campina Grande. Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais. Campina Grande-PB, 58429-900, Brasil.

*Autor de correspondencia: osiresdemedeiros@servidor.uepb.edu.br

Este documento posee una [licencia Creative Commons Reconocimiento/No Comercial 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)



Recibido: 26 enero 2022 **Aceptado:** 23 marzo 2022 **Publicado:** 9 abril 2022

Resumo

A cimentação de poços é uma atividade rotineira na indústria de petróleo, mas exige uma série de cuidados, pois se trata de uma atividade onerosa que, quando não realizada adequadamente, pode ocasionar gastos extras além de danos ambientais. Este trabalho teve como objetivo determinar composições estatisticamente definidas de um material que possa substituir, de forma eficiente, o Cimento Portland Especial para poços de petróleo. Para isso, foi realizada a caracterização dos materiais por meio dos ensaios de análise granulométrica a laser, análise química, difração de raios X e análise térmica. As composições foram determinadas por meio da metodologia de delineamento de misturas, com uso do planejamento experimental composto central (DCC), e submetidas a ensaios de resistência à compressão simples e análise térmica, para determinar composições ótimas com maior aproximação das características do Cimento Portland Especial para poços de petróleo. Os resultados obtidos apontaram para a viabilidade do uso das misturas encontradas possibilitando a definição de 9 composições que apresentaram desempenho satisfatório, podendo ser utilizadas para este fim. Diante disso, concluiu-se que as composições encontradas e os modelos desenvolvidos apresentaram desempenho potencialmente satisfatório para o uso como material alternativo para poços petrolíferos, necessitando de uma validação mecânica e econômica para sua utilização.

Palavras-chave: Cimento Portland, Sílica Flour, Delineamento de Mistura, Poços petrolíferos, Material alternativo

Abstract

Well cementing is a routine activity in the oil industry, but requires a series of care, as it is an expensive activity that, when not carried out properly, can cause extra expenses in addition to environmental damage. This work aimed to determine statistically defined compositions of a material that can efficiently replace Special Portland Cement for oil wells. For this, the characterization of the materials was carried out by means of laser granulometric analysis, chemical analysis, X-ray diffraction, and thermal analysis. The compositions were determined using the

mixture design methodology, using the central composite experimental design (CCD), and subjected to simple compressive strength tests and thermal analysis, to determine optimal compositions with the closest approximation to the characteristics of Special Portland Cement. for oil wells. The results obtained pointed to the feasibility of using the mixtures found, allowing the definition of 9 compositions that presented satisfactory performance, and can be used for this purpose. Therefore, it was concluded that the compositions found and the models developed presented a potentially satisfactory performance for use as an alternative material for oil wells, requiring mechanical and economic validation for its use.

Keywords: Portland cement, Flour silica, Mixture Design, oil wells, alternative material

1. Introdução

O cimento é um aglutinante mineral em pó, que se mistura com água ou soluções aquosas de alguns sais para formar uma pasta capaz de solidificar e endurecer, e que conseqüentemente com o tempo se transforma em um bloco sólido endurecido devido a reações físico-químicas. O cimento como ligante inorgânico está sujeito a impactos físicos, químicos e/ou biológicos [1].

A mistura de cimentos tem sido utilizada por muitas décadas em todo o mundo. A produção de cimentos misturados envolve a incorporação de um ou mais aditivos, por exemplo, cinza volante, sílica ativa, cinza vulcânica e outros subprodutos ao clínquer, em várias proporções, na fase de moagem da produção de cimento [2].

Nos últimos anos, tem crescido o interesse na produção de petróleo e gás a partir de recursos não convencionais. A recuperação das reservas de energias de gás e petróleo requer melhoria nas condições desfavoráveis dos fundos de poços de petróleo, como alta temperatura e pressão. Uma parte vital do sistema de poço é a bainha de cimento, que é responsável por revestir e resistir à variedade de processos mecânicos e físico-químicos potencialmente prejudiciais, como transformações mineralógicas, crescimento excessivo de cristal, tensões térmicas ou mudanças de pressão [3].

Os cimentos utilizados em poços geotérmicos são à base de Portland, preparados de acordo com as especificações do American Petroleum Institute (API) [4]. A adição de sílica é bastante empregada em cimentos utilizados em poços [5]. Aditivos à base de sílica, como cinza volante, microssílica, nanossílica, conhecidos como pozolanas, podem ser adicionados ao cimento quando houver necessidade de alta densidade da pasta, resistência à temperatura, propriedades mecânicas e resistência a ácidos [6-8]. A incorporação de nanossílica no cimento proporciona redução da trabalhabilidade da pasta de cimento [9-14]. Senff et al. [9] e Berra et al. [10] apontam que não houve melhora significativa na resistência à compressão do cimento endurecido após adição de nanossílica.

Materiais ricos em sílica e alumina, geopolímeros, têm sido utilizados na indústria de construção e sugeridos como um material complementar ao cimento para construção de poços [15-17]. Estudiosos investigaram as vantagens e limitações atuais dos geopolímeros em comparação ao cimento convencional. As pesquisas apontaram como vantagens durabilidade em ambientes corrosivos [16, 18], diminuição da permeabilidade [18-20], ganho de flexibilidade estrutural [21] e redução da emissão de CO₂ durante a produção [19]. Como entraves foram detectados redução da resistência à tração quando comparados ao cimento Portland e questões relacionadas ao controle da capacidade de bombeamento da pasta de geopolímero em temperatura elevada por um tempo razoável [16].

Assim, temos as seguintes questões: A necessidade de produção de um cimento Portland modificado, com maior facilidade de obtenção, em substituição ao cimento Portland especial para uso em poços petrolíferos e o estudo de desempenho mecânico das pastas cimentícias modificadas a elevadas temperaturas. Desta forma, o presente estudo teve como objetivo determinar um aglomerante, por meio do delineamento de misturas, que possa ser utilizado em poços petrolíferos e combater o fenômeno da regressão de resistência a partir da composição de cimentos Portland comerciais e sílica flour, variando de 0 a 30%.

2. Materiais e Métodos

Materiais

A Tabela 1 apresenta a composição química dos Cimentos Portland e da Sílica Flour utilizados nesta pesquisa. As amostras foram analisadas quimicamente por fluorescência de raios X em equipamento Shimadzu EDX-720. Todos os resultados estão de acordo com as especificações normativas NBR 11578/1991, NBR 5735/1991, NBR 5735/1991 e NBR 9831/2020, respectivamente ao CP II E, CP III CP IV e CPE.

Tabela 1. Composição química dos Cimentos Portland e da *Sílica Flour*

Amostras	Determinações (%)									
	PR	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Outros
CP II E	10.63	62.35	12.84	4.23	3.42	2.75	2.23	1.01	0.29	0.25
CP III	3.30	59.15	21.12	6.61	3.19	3.15	2.23	0.59	0.41	0.25
CP IV	3.82	45.66	29.13	9.73	2.97	1.89	4.28	1.84	0.49	0.21
CPE*	1.08	62.37	20.64	4.19	2.81	3.19	2.48	0.53	-	0.74
Sílica	1.63	-	93.15	2.60	1.68	-	0.95	-	-	-

PR-Perda ao Rubro; *Dados Fornecidos pela Cimesa, Laranjeiras, SE

As amostras de cimento foram submetidas a testes de caracterização física como: finura por meio da peneira 75 µm (nº 200) (NBR 11579/2012), determinação da finura também pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine) (NBR 16372/2015); Determinação da massa específica dos cimentos (NBR 16607/2018) e do Tempo de pega (NBR 16605/2017).

A Tabela 2 apresenta as especificações de acordo com as normativas vigentes para cada amostra e a Tabela 3 uma síntese destes resultados em que se pode verificar que todos atendem as especificações técnicas para os cimentos estudados.

Tabela 2. Especificações para as características físicas dos cimentos

Ensaio físico	CP II E	CP III	CP IV	CPE
	NBR	NBR	NBR	NBR
Normalização	11578/1991	5735/1991	5735/1991	9831/2020
Resíduo na peneira 75µm (%)	≤ 12	≤ 8	≤ 8	-
Área específica (Método Blaine) (m ² /kg)	≥ 260	-	-	-
Tempo início de pega (h)	≥ 1	≥ 1	≥ 1	1.5
Tempo fim de pega (h)	≤ 10	≤ 12	≤ 12	2

A granulometria do cimento foi avaliada por difração de laser (AG) com utilização de um granulômetro da marca Cilas, modelo 1064, que utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida ótica através de difração a laser. A Tabela 4 apresenta os resultados das análises granulométricas das amostras dos cimentos CP II E, CP III e

CP IV. Verificou-se que todas as amostras de cimento analisadas apresentaram comportamento modal.

Tabela 3. Características físicas dos cimentos obtidos experimentalmente

Ensaio	CP II E	CP III	CP IV	CPE*		
				Mínimo	Médio	Máximo
Resíduo na peneira 75µm (%)	1.44	0.78	0.62	3	4.61	6.3
Área específica (Método Blaine)	612	418	598	251.00	277.84	302.00
Massa específica (g/cm ³)	2.94	3.00	2.88	3.13	3.15	3.18
Tempo início de pega (h)	1.66	2.95	2.52	1.92	2.12	2.75
Tempo fim de pega (h)	2.60	3.62	3.53	2.92	3.30	4.00

Tabela 4. Análise granulométrica dos Cimentos Portland

Amostras	Diâmetro médio (µm)	Diâmetro a 10% (µm)	Diâmetro a 50% (µm)	Diâmetro a 90% (µm)
CP II E	9.25	0.78	5.72	24.15
CP III	16.80	1.19	12.50	39.46
CP IV	11.20	0.99	7.09	28.33

Os materiais também foram analisados por difração de raios X, com utilização do difratômetro de raios X da marca Bruker, modelo D2 Phaser, em varredura de 2°/min e valores de 2θ entre 2° e 70°. A Figura 1 apresenta os resultados obtidos.

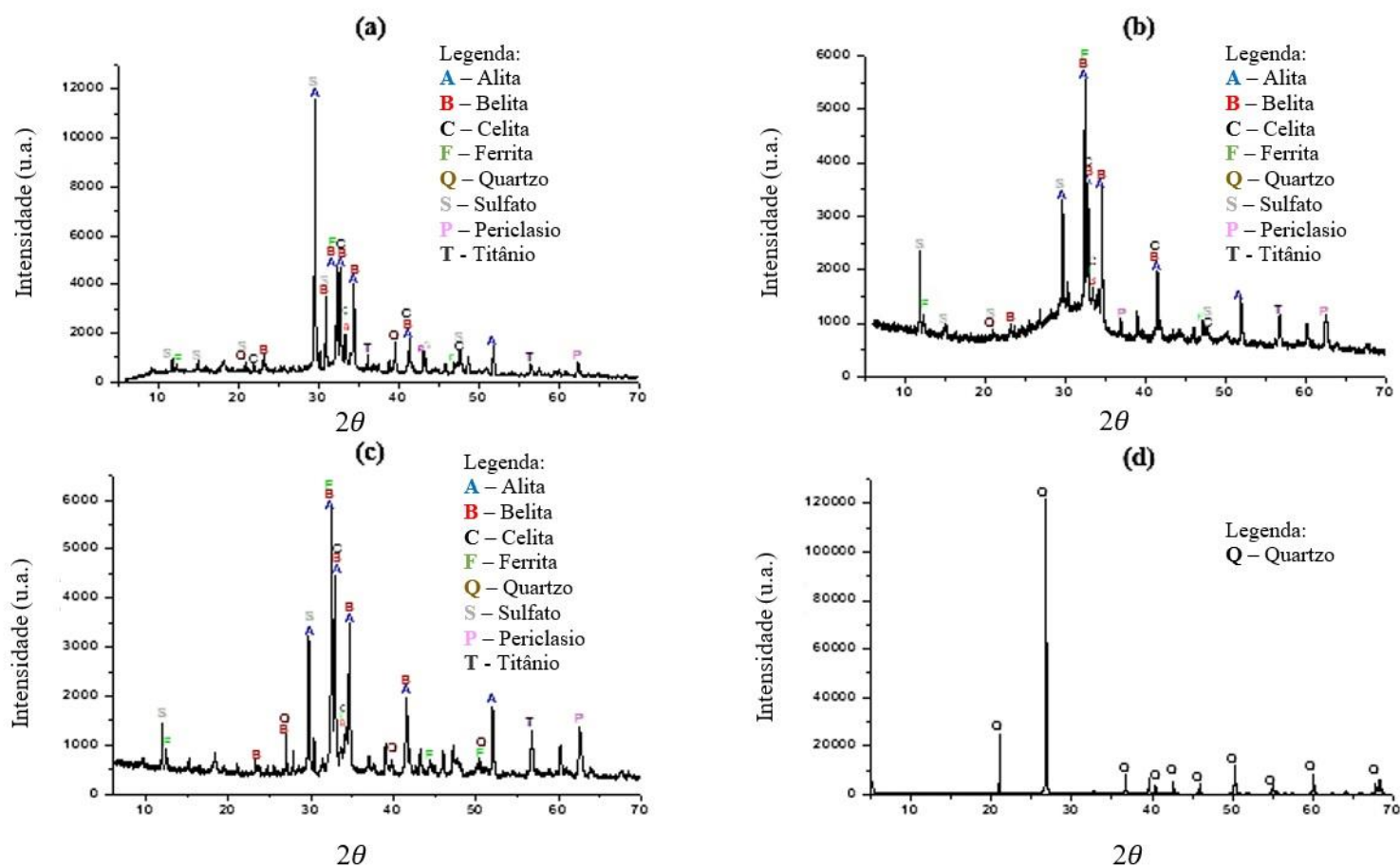


Fig.1 Difratoograma de raios X: a) Cimento Portland CP II E; b) Cimento Portland CP III; c) Cimento Portland CP IV; d) *Silica flour*

O difratograma da *silica flour* (Figura 1 (d)) indica um material bem cristalino composto basicamente por quartzo com picos bem definidos. Nos Cimentos Portland é possível observar as seguintes fases mineralógicas: C_3S (silicato tricálcico/alita); C_2S (silicato de dicálcio/belita); C_4AF (ferro aluminato tetracálcico/ferrita); C_3A (aluminato tricálcico/celita); dióxido de silício/quartzo (SiO_2); óxido de magnésio/periclásio (MgO), que tem como principal fonte a dolomita, presente como impureza na maioria dos calcários; sulfato de cálcio, provavelmente oriundo da adição do gesso para retardar a tendência à pega rápida do clínquer Portland [22]. De acordo com Cincotto [23], as fases C_3S (silicato tricálcico) e C_2S que são os dois principais constituintes do cimento na forma de Clínquer.

Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A fim de verificar o comportamento térmico dessas composições, foi realizada análise termogravimétrica (ATG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um analisador térmico diferencial da TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA/DSC, em atmosfera de nitrogênio, fluxo de $50 mL \cdot min^{-1}$, com cadinho de alumina e razão de aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$, em uma faixa de temperatura que variou de $25^\circ C$ até $800^\circ C$. A massa utilizada foi de 12.0 ± 0.1 mg. As pastas foram preparadas no momento da análise com cada uma das composições e uma relação a/c de 44%. Os resultados estão representados na Figura 2.

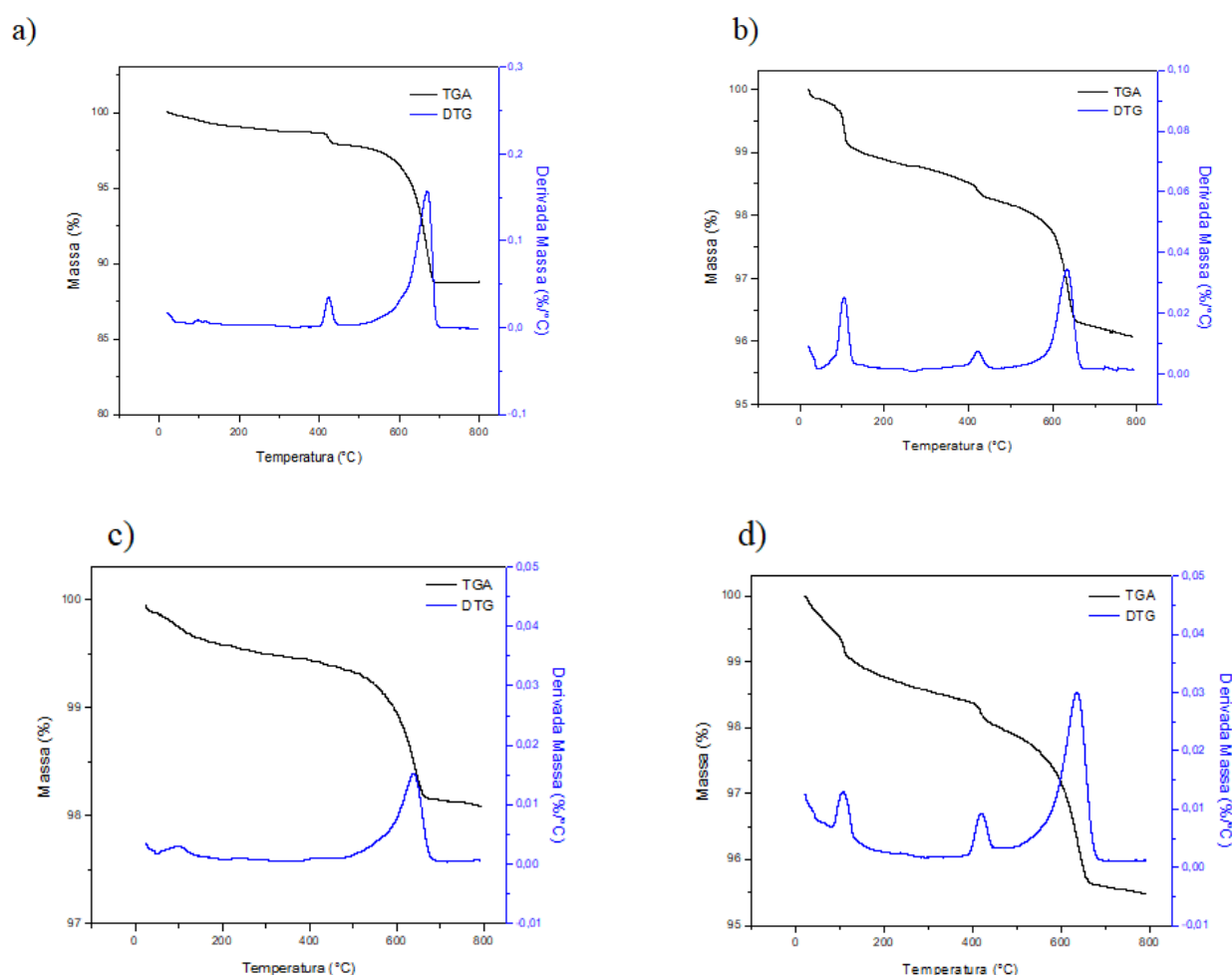


Fig.2 Curvas ATG/DTG: a) Cimento Portland CP II E; b) Cimento Portland CP III; c) Cimento Portland CP IV; d) *Silica flour*

Métodos

Delineamento de misturas

As composições dos cimentos foram formuladas empregando-se a metodologia de modelagem de misturas de um planejamento experimental. Para definir as composições, utilizou-se um planejamento experimental para misturas com restrição em relação a quantidade de *sílica flour* que variou de 0% a 30%. Utilizou-se neste planejamento pontos em vértices e centrais totalizando 21 pontos como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Composições do planejamento experimental

Composições	CP II E	CP III	CP IV	Sílica flour
C1	1.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	1.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	1.00	0.00
C4	0.70	0.00	0.00	0.30
C5	0.00	0.70	0.00	0.30
C6	0.00	0.00	0.70	0.30
C7	0.00	0.00	0.85	0.15
C8	0.00	0.85	0.00	0.15
C9	0.00	0.50	0.50	0.00
C10	0.00	0.35	0.35	0.30
C11	0.85	0.00	0.00	0.15
C12	0.50	0.00	0.50	0.00
C13	0.35	0.00	0.35	0.30
C14	0.50	0.50	0.00	0.00
C15	0.35	0.35	0.00	0.30
C16	0.00	0.43	0.43	0.15
C17	0.43	0.00	0.43	0.15
C18	0.43	0.43	0.00	0.15
C19	0.33	0.33	0.33	0.00
C20	0.23	0.23	0.23	0.30
C21	0.28	0.28	0.28	0.15

Para o ajuste dos valores das respostas foram utilizados os modelos: linear (Equação 1), quadrático (Equação 2), cúbico especial (Equação 3) em termos dos componentes A, B, C e D (cimentos CP II E, CP III, CP IV e *sílica flour*, respectivamente).

$$Y(A, B, C) = b_1A + b_2B + b_3C + b_4D \quad (1)$$

$$Y(A, B, C) = b_1A + b_2B + b_3C + b_4AB + b_5AC + b_6AD + b_7BC + b_8BD + b_9CD \quad (2)$$

$$Y(A, B, C) = b_1A + b_2B + b_3C + b_4AB + b_5AC + b_6AD + b_7BC + b_8BD + b_9CD + b_{10}ABC + b_{11}ACD + b_{12}BC \quad (3)$$

Onde:

Y - a estimativa da resposta de resistência à compressão;

b_x - os coeficientes lineares das equações; e

A, B, C e D - as proporções das matérias primas presentes nas formulações, ou seja, CP II E, CP III, CP IV e *sílica flour*, respectivamente.

Parâmetros de avaliação

Após a definição das composições por meio do planejamento experimental, estas foram avaliadas com base no seu desempenho quanto à compressão simples, análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados obtidos foram usados para o cálculo dos coeficientes das equações de regressão, utilizando o programa *Statistica 7.0*, da *StatSoft*. Os modelos e coeficientes foram determinados estatisticamente com um nível de significância de 5%.

Resistência à compressão simples das composições

Foram realizados ensaios de resistência mecânica à compressão simples baseado na NBR 9831/2020 (Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaio). A água destilada foi utilizada para relação água cimento (a/c) de 0.44. Foram moldados corpos de prova cúbicos, de 50 mm de aresta e submetidos a cura úmida durante 1 e 7 dias sob as temperaturas de 38 e 60°C.

Foram moldados seis corpos de prova para cada composição e condição de análise, retirando duas médias para cada composição, totalizando 504 corpos de prova para esta etapa. A prensa utilizada foi da marca *Shimadzu*, modelo *Servopulser*.

3. Resultados e Discussão

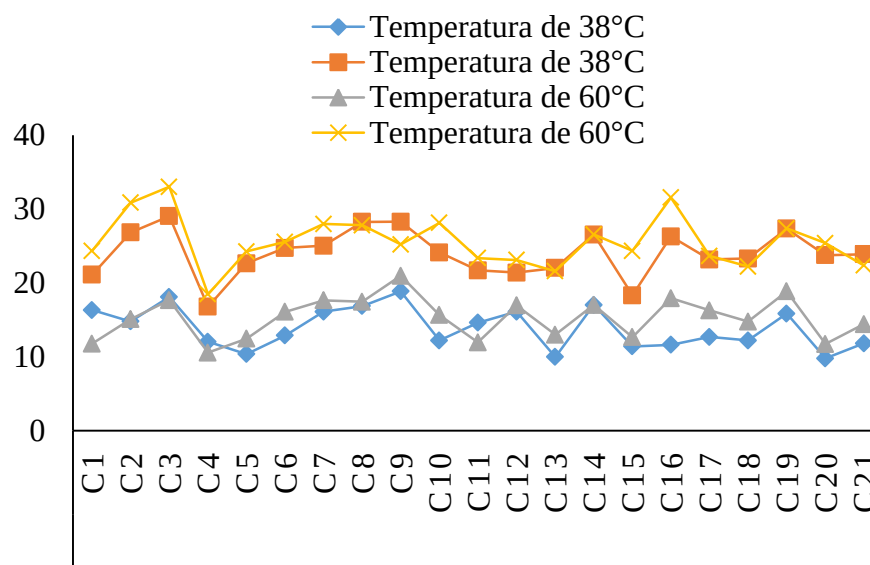
Estudo da composição ideal para cimentação de poços de petróleo

Delineamento de mistura

As composições formuladas foram submetidas a ensaios para determinação da resistência mecânica. Na Figura 3 estão contidos os valores médios da resistência à compressão simples das composições que foram testadas com base na NBR 9831/2020. Os corpos de prova tiveram cura submersa em água a uma temperatura de 38 e 60°C, no período de 1 e 7 dias. Com esses dados foi realizado o tratamento estatístico para verificar a significância e a predição do planejamento.

A partir dos resultados de resistência à compressão simples das composições expostos na Figura 3 (a) e (b), foram determinadas as principais propriedades de regressão obtidas através da análise de variância. Na Tabela 6 está contida a análise de variância para significância dos modelos de regressão para as misturas curadas a 38°C durante 1 dia e 7 dias.

a)



b)

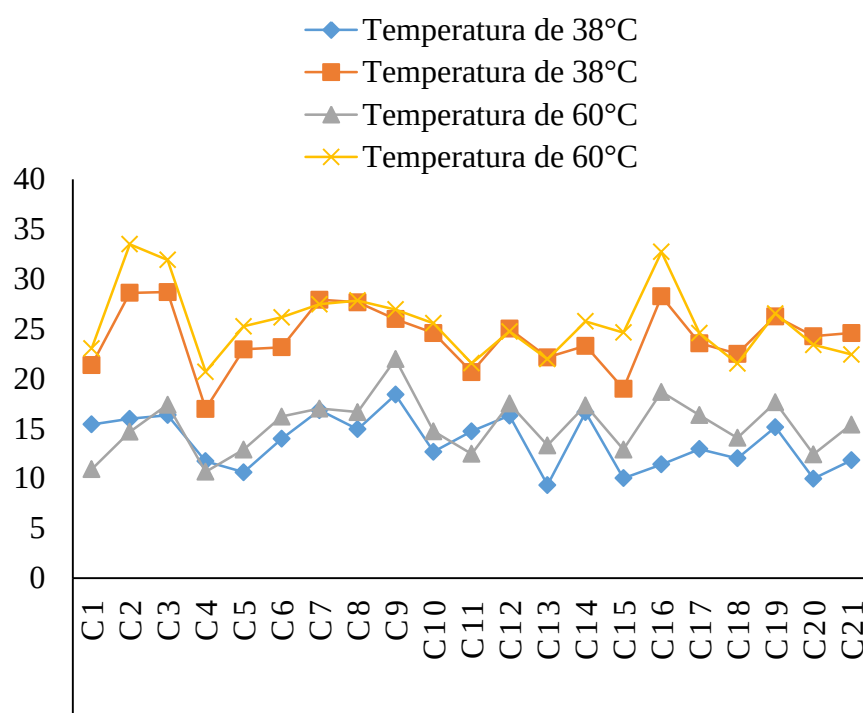


Fig.3 Resistência à compressão simples das composições: (a) Replicata 1, (b) Replicata 2

Tabela 6. Análise de variância para significância dos modelos de regressão para os corpos de prova curados a 38°C por 1 dia/7 dias

Modelo Linear								
Fonte de variação	SQ	Nº g.l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²
Regressão	208.05/ 327.36	3/ 3	69.35/ 109.12					
Resíduo	86.46/ 80.33	38/ 38	2.28/ 2.11	30.48/ 51.62	2.92/ 2.92	10.43/ 17.68	0.00/ 0.00	70.64%/ 80.00%
Total	294.51/ 407.69	41/ 41	71.63/ 111.24					
Modelo Quadrático								
Fonte de variação	SQ	Nº g.l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²
Regressão	229.96/ 343.57	9/ 9	25.55/ 38.17					
Resíduo	64.55/ 64.12	32/ 32	2.02/ 2.00	12.67/ 19.05	2.21/ 2.21	5.73/ 8.62	0.13/ 0.27	78.08%/ 84.00%
Total	294.51/ 407.69	41/ 41	27.57/ 40.18					
Modelo cúbico especial								
Fonte de variação	SQ	Nº g.l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²
Regressão	253.08/ 364.60	13/ 13	19.47/ 28.05					
Resíduo	41.43/ 43.10	28/ 28	1.48/ 1.54	13.16/ 18.22	2.12/ 2.12	6.21/ 8.59	0.01/ 0.02	85.93%/ 89.00%
Total	294.51/ 407.69	41/ 41	20.95/ 29.59					

Legenda: SQ - soma quadrática; Nº g.l. – número de grau de liberdade; MQ – média quadrática.

Em relação aos dados obtidos para 1 dia de cura, observa-se que apenas o modelo quadrático não apresenta significância estatística em função do p valor de 0.13 que é maior que a significância de 0.05. Assim, este modelo foi descartado. Os demais modelos de regressão são considerados estatisticamente significativos por apresentarem valores de p inferiores a 0.05.

O maior R² apresentado foi para o modelo cúbico especial (85.93%), tendo, assim, a maior variação total em torno da média explicada pela regressão. Entretanto, o valor do R², de maneira isolada, não justifica a validação do método para representação dos dados analisados, principalmente dada a variabilidade apresentada nos resultados obtidos.

Para melhor analisar o ajuste dos métodos o teste F foi realizado para determinar a significância e a realização de previsões [24]. Segundo Box e Wetz [25], para que um modelo seja significativo e com fins preditivos, o valor do F_{calculado} deve ser, no mínimo, de quatro a cinco vezes maior do que o F_{tabelado} em distribuição Fisher-Snedecor. Entre os modelos avaliados, o modelo linear apresentou o maior valor da relação F_{cal}/F_{tab}, para significância de 5%. Porém, o modelo especial cúbico também obedeceu ao critério, pois apresentou o F_{calculado} (13.16) aproximadamente seis vezes maior que o F_{tabelado} (2.12).

O valor de R² isoladamente não pode justificar a validação do modelo, dada a variabilidade dos resultados e das composições estudadas. Para isso, é necessário analisar a significância dos coeficientes obtidos e a variância para cada modelo. Além do valor de R², valores significativos

desses dois últimos parâmetros correspondem a conclusões importantes sobre como as alterações nas variáveis preditores estão associadas a mudanças de valor na variável resposta. Assim, o método cúbico espacial apresentou o melhor resultado ao avaliar todos os critérios estudados.

A Tabela 6 também apresenta a análise de variância para significância dos modelos de regressão para as misturas curadas a 38°C durante 7 dias. Analisando os dados expostos, observa-se que o modelo quadrático não apresenta significância estatística em função do valor p, pois o p do modelo quadrático (0.27) é maior que a significância de 0.05, sendo este o primeiro modelo a ser descartado. Os demais modelos de regressão analisados, linear e cúbico especial, são considerados estatisticamente significativos por apresentarem valores de p inferiores a significância. O maior R^2 foi apresentado pelo modelo cúbico especial (89%), tendo, assim, a maior variação total em torno da média explicada pela regressão. O modelo de regressão que apresentou o maior valor da relação $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ foi o modelo linear, para um nível de confiança de 5%. Porém, o modelo especial cúbico também obedeceu ao critério, pois apresentou o $F_{\text{calculado}}$ (18.22), aproximadamente oito vezes maior que o F_{tabelado} (2.12).

A fim de avaliar a adequação do modelo de regressão também se faz necessária uma análise dos resíduos. Na Tabela 7 estão expostos os valores observados e os valores previstos para as composições e os modelos de regressão analisados. A diferença entre os valores observados e os valores previstos resulta no valor do resíduo.

Analisando os valores referentes a 1 dia de cura da soma dos resíduos experimentais (Tabela 7), observa-se que o modelo cúbico especial apresenta o menor valor (15.62). Esse dado corrobora com as análises anteriores que constatarem que o modelo cúbico especial é estatisticamente significativo e preditivo para esta condição de ensaio. A Equação 4 apresenta o modelo matemático obtido, em termos dos componentes originais, correlacionando os valores de resistência à compressão simples dos corpos de prova curados a 38°C durante 1 dia com as proporções dos componentes (cimentos: CP II E; CP III; CP IV e *sílica flour* (SF)).

$$RC_{38^{\circ}C1D} = 16.07 (\text{CP II E}) + 16.10 (\text{CP III}) + 17.44 (\text{CP IV}) - 73.63 ((\text{CP II E}) (\text{CP IV}) (\text{SF})) - 63.85 ((\text{CP III}) (\text{CP IV}) (\text{SF})) \quad (4)$$

Analisando os valores da soma dos resíduos experimentais para 7 dias de cura (Tabela 7), observa-se que o modelo cúbico especial apresenta o menor valor (17.77). Esse dado corrobora com as análises anteriores que constatarem que o modelo cúbico especial é estatisticamente significativo e preditivo para esta condição de ensaio. A Equação 5 apresenta o modelo matemático obtido, em termos dos componentes originais, correlacionando os valores de resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 38°C durante 7 dias com as proporções dos componentes.

$$RC_{38^{\circ}C7D} = 21.59 (\text{CP II E}) + 28.22 (\text{CP III}) + 28.59 (\text{CP IV}) - 8.59 ((\text{CP II E}) (\text{CP IV})) + 41.40 ((\text{CP III}) (\text{SF})) + 40.87 ((\text{CP IV}) (\text{SF})) + 65.31 ((\text{CP II E}) (\text{CP IV}) (\text{SF})) \quad (5)$$

A visualização do comportamento da resistência mecânica à compressão simples em corpos de prova curados a 38°C durante 1 dia e 7 dias pode ser melhor observado na Figura 4 que apresenta as superfícies de resposta obtidas para o modelo cúbico especial, definido como mais adequado estatisticamente com base nas discussões anteriores.

Tabela 7. Comparação entre os valores médios observado ($\bar{Y}$) e previstos ($\hat{Y}$) para os corpos de prova curados a 38°C por 1 dia/7 dias

E	Composição das misturas (Matriz das Misturas)				$\bar{Y}$ (observado)	$\hat{Y}$ (linear)	$\hat{Y}$ (quadrático)	$\hat{Y}$ (cúbico especial)
	CP II	CP III	CP IV	SF				
C1	1.00	0.00	0.00	0.00	15.87/ 21.24	15.65/ 20.87	16.95/ 21.35	16.07/ 21.59
C2	0.00	1.00	0.00	0.00	15.38/ 27.72	16.10/ 28.39	16.90/ 28.14	16.11/ 28.22
C3	0.00	0.00	1.00	0.00	17.22/ 28.86	17.55/ 28.83	18.43/ 27.68	17.45/ 28.59
C4	0.70	0.00	0.00	0.30	11.87/ 16.87	10.58/ 18.53	11.21/ 17.50	12.15/ 17.43
C5	0.00	0.70	0.00	0.30	10.49/ 22.79	10.89/ 23.80	10.96/ 23.33	11.80/ 23.48
C6	0.00	0.00	0.70	0.30	13.43/ 23.93	11.90/ 24.11	12.79/ 24.65	13.90/ 23.63
C7	0.00	0.00	0.85	0.15	16.47/ 26.48	14.73/ 26.47	15.39/ 27.33	15.82/ 27.03
C8	0.00	0.85	0.00	0.15	15.89/ 27.95	13.49/ 26.09	13.63/ 26.72	13.98/ 26.78
C9	0.00	0.50	0.50	0.00	18.64/ 27.13	16.82/ 28.61	16.86/ 28.13	17.71/ 27.09
C10	0.00	0.35	0.35	0.30	12.44/ 24.35	11.40/ 23.95	11.49/ 24.10	10.96/ 24.59
C11	0.85	0.00	0.00	0.15	14.66/ 21.17	13.12/ 19.70	13.79/ 20.30	14.18/ 20.29
C12	0.50	0.00	0.50	0.00	16.21/ 23.20	16.60/ 24.85	15.18/ 24.33	16.20/ 22.94
C13	0.35	0.00	0.35	0.30	9.65/ 22.09	11.24/ 21.32	10.77/ 20.98	10.04/ 21.88
C14	0.50	0.50	0.00	0.00	16.82/ 24.92	15.88/ 24.63	15.82/ 24.57	16.43/ 24.98
C15	0.35	0.35	0.00	0.30	10.71/ 18.65	10.73/ 21.17	10.55/ 20.33	10.31/ 19.08
C16	0.00	0.43	0.43	0.15	11.52/ 27.27	14.11/ 26.28	13.93/ 27.19	13.84/ 27.19
C17	0.43	0.00	0.43	0.15	12.81/ 23.35	13.92/ 23.09	12.78/ 23.68	12.60/ 23.88
C18	0.43	0.43	0.00	0.15	12.11/ 22.89	13.31/ 22.90	12.91/ 23.38	12.97/ 22.55
C19	0.33	0.33	0.33	0.00	15.49/ 26.80	16.43/ 26.03	15.47/ 25.66	15.65/ 26.44
C20	0.23	0.23	0.23	0.30	9.88/ 24.01	11.12/ 22.15	10.69/ 21.79	9.30/ 22.58
C21	0.28	0.28	0.28	0.15	11.83/ 24.23	13.78/ 24.09	12.85/ 24.74	11.89/ 25.60
Soma dos resíduos experimentais dos modelos					Σe	27/23	22/21	16/18

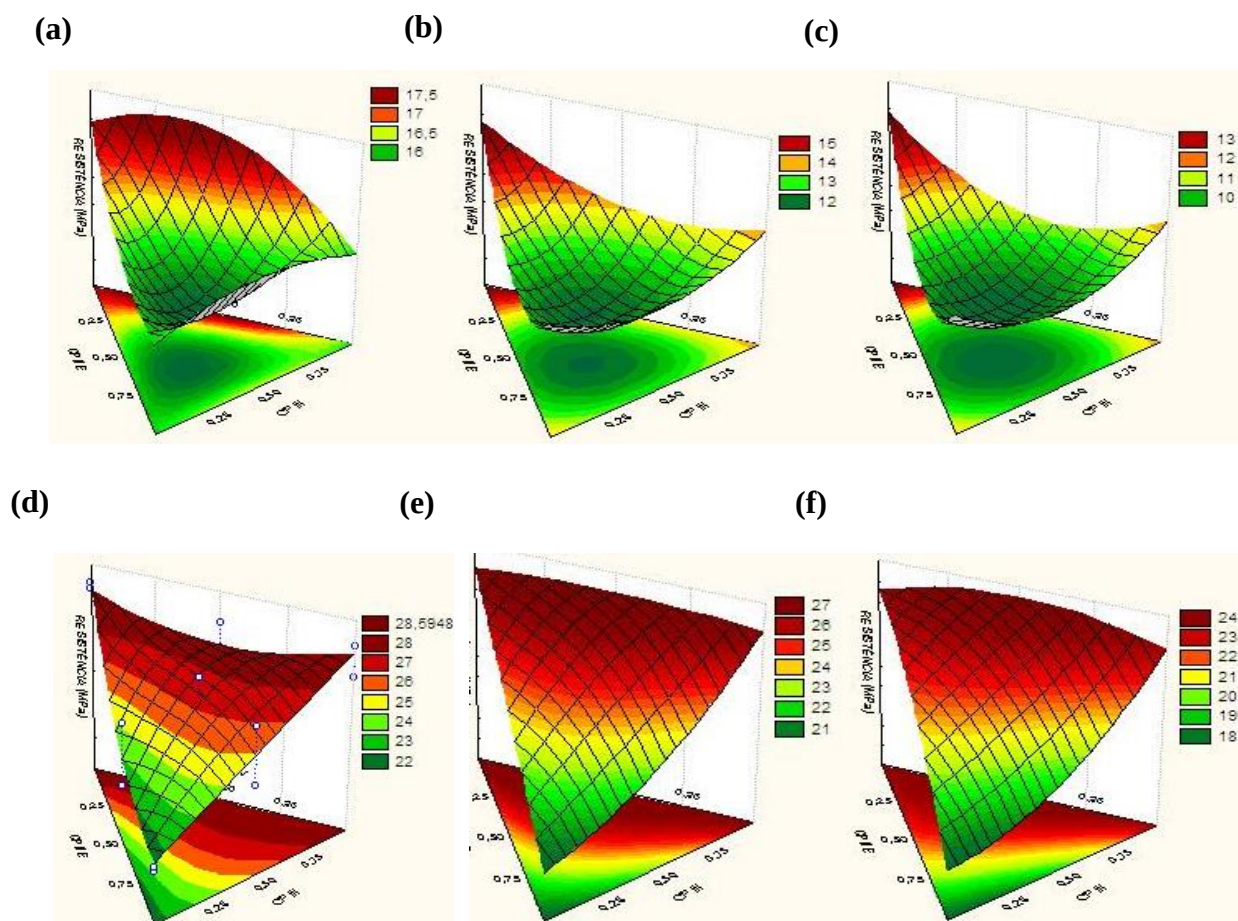


Fig.4 Superfície de resposta para resistência à compressão dos corpos de prova curados a 38°C: (a) 0% de sílica (1 dia), (b) 15% de sílica (1 dia), (c) 30% de sílica (1 dia), (d) 0% de sílica (7 dias), (e) 15% de sílica (7 dias), (f) 15% de sílica (7 dias)

A superfície de resposta gerada pela resistência à compressão de misturas curadas a 38°C durante 1 (um) dia com 0% de sílica, Figura 4 (a), apresenta regiões de máxima resistência composta pela mistura binária dos cimentos CP III e CP IV e pela composição composta por uma maior quantidade do CP IV. Nas projeções geradas pelas composições curadas a 38°C durante 1 (um) dia com adição de 15% e 30% de sílica, Figuras 4 (b) e (c) respectivamente, a resistência máxima são apresentadas pelas composições com maior concentração de CP IV. Porém, as composições com 30% de sílica apresentaram menor resistência mecânica.

Observando a superfície de resposta gerada pela resistência à compressão de misturas curadas a 38°C durante 7 (sete) dias com 0% de sílica, Figura 4 (d), pode-se verificar que há dois pontos de máxima resistência localizados nas extremidades da superfície. Esses pontos são compostos de misturas com maior concentração de CP III e maior concentração de CP IV. Nas projeções geradas pelas composições curadas a 38°C durante 7 (sete) dias com adição de 15% e 30% de sílica, Figuras 4 (e) e (f), observa-se uma certa semelhança das projeções, porém, com menor resistência para as composições com adição de 30% de sílica. As áreas de ponto de máxima resistência são compostas por misturas desenvolvidas com CP III + CP IV + SF e por misturas com maior teor de CP III e maior teor de CP IV.

A Tabela 8 apresenta as composições utilizadas para confirmar a predição do modelo. Foram determinadas duas composições, denominadas de A e B para cura de 1 dia e C e D para cura de 7

dias, escolhidas aleatoriamente, e em seguida foram testadas sob as mesmas condições de ensaio das composições determinadas pelo planejamento experimental, a fim de verificar se os valores previstos pelo modelo são coerentes com os valores obtidos experimentalmente, ou seja, com intuito de validar o cálculo do modelo. Os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores previstos pelo modelo. Isso indica que o modelo é estatisticamente representativo.

Tabela 8. Validação do delineamento de misturas para resistência a compressão dos corpos de prova curados a 38°C por 1 dia e 7 dias

Composição	Proporções (%)				Valores previstos	Valores observados
	CP II E	CP III	CP IV	Sílica flour	(MPa)	(MPa)
A	40	40	20	0	15.65	15.23
B	40	40	5	15	12.56	11.66
C	40	40	20	0	26.15	26.31
D	40	40	5	15	23.31	23.70

Na Tabela 9 está contida a análise de variância para significância dos modelos de regressão para as misturas curadas a 60°C durante 1 dia/7dias.

Tabela 9. Análise de variância para significância dos modelos de regressão para os corpos de prova curados a 60°C por 1 dia/7dias

Modelo Linear								
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}	Valor p	R ²
Regressão	227.47/ 332.51	3/ 3	75.82/ 110.84					
Resíduo	83.71/ 174.34	38/ 38	2.20/ 4.59	34.42/ 24.16	2.92/ 2.92	11.79/ 8.27	0.00/ 0.00	73%/ 66%
Total	311.18/ 506.85	41/ 41	78.02/ 115.43					
Modelo Quadrático								
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}	Valor p	R ²
Regressão	267.89/ 368.20	9/ 9	29.77/ 40.91					
Resíduo	43.29/ 138.65	32/ 32	1.35/ 4.33	22.00/ 9.44	2.21/ 2.21	9.95/ 4.25	0.00/ 0.26	86%/ 73%
Total	311.18/ 506.85	41/ 41	31.12/ 45.24					
Modelo cúbico especial								
Fonte de variação	SQ	Nº g. l.	MQ	Teste F	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}	Valor p	R ²
Regressão	294.94/ 410.31	13/ 13	22.69/ 31.56					
Resíduo	16.23/ 96.55	28/ 28	0.58/ 3.45	39.13/ 9.15	2.12/ 2.12	18.46/ 4.32	0.00/ 0.03	95%/ 81%
Total	311.18/ 506.86	41/ 41	23.27/ 35.01					

Observa-se na Tabela 9, para os dados referente a 1 dia de cura, que todos os modelos apresentam significância estatística em função do valor p obtido, menor que 0.05. O maior R^2 foi apresentado pelo modelo cúbico especial (95%), tendo, assim, a maior variação total em torno da média explicada pela regressão. O modelo de regressão que apresentou o maior valor da relação F_{cal}/F_{tab} também foi o modelo especial cúbico, para um nível de significância de 5%. Pois apresentou o $F_{calculado}$ 18.46 vezes maior que o $F_{tabelado}$.

Em relação aos dados para 7 dias de cura, observa-se que o modelo quadrático não apresenta significância estatística em função do p valor, o que verifica a tendência já demonstrada nas análises anteriores. A maior percentagem de R^2 foi apresentada pelo modelo cúbico especial (81%), tendo, assim, a maior variação total em torno da média explicada pela regressão. O modelo de regressão que apresentou o maior valor da relação F_{cal}/F_{tab} foi apresentado pelo o modelo linear, para um nível de confiança de 5%. Porém, o modelo especial cúbico também apresenta valor significativo e com fins preditivos em função do teste F. Pois, o $F_{calculado}$ é 4.32 vezes maior que o $F_{tabelado}$.

A fim de avaliar a adequação do modelo de regressão foi realizado a análise dos resíduos. Na Tabela 10 estão expostos os valores observados e os valores previstos para as composições e os modelos de regressão analisados.

Analisando os valores da soma dos resíduos experimentais referentes ao tempo de cura de 1 dia (Tabela 10), observa-se que o modelo cúbico especial apresenta o menor valor (10.00). Esse dado corrobora com as análises anteriores que constata que o modelo cúbico especial é estatisticamente significativo e preditivo para esta condição de ensaio.

A Equação 6 apresenta o modelo matemático obtidos, em termos dos componentes originais, correlacionando os valores de resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60°C durante 1 dia com as proporções dos componentes.

$$RC_{60^{\circ}C1D} = 11.32 (CP II E) + 15.42 (CP III) + 17.29 (CP IV) - 23.89 (SF) + 14.79 ((CP II E) (CP III)) + 12.74 ((CP II E) (CP IV)) + 47.72 ((CP II E) (SF)) + 20.63 ((CP III) (CP IV)) + 47.93((CP III) (SF)) + 52.45 ((CP IV) (SF)) - 61.31 ((CP II E) (CP III) (CP IV)) - 56.38 ((CP II E) (CP III) (SF)) - 49.71 ((CP II E) (CP IV) (SF)) - 72.15 ((CP III) (CP IV) (SF)) \quad (6)$$

A Equação 7 apresenta o modelo matemático obtidos, em termos dos componentes originais, correlacionando os valores de resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60°C durante 7 dias com as proporções dos componentes.

$$RC_{60^{\circ}C7D} = 23.85 (CP II E) + 32.05 (CP III) + 32.20 (CP IV) - 13.42 ((CP II E) (CP IV)) - 18.15 ((CP III) (CP IV)) + 146.23 ((CP III) (CP IV) (SF)) \quad (7)$$

A visualização do comportamento da resistência mecânica à compressão simples em corpos de prova curados a 60°C durante 1 dia e 7 dias pode ser melhor observado na Figura 5 que apresenta as superfícies de resposta obtidas para o modelo cúbico especial.

Tabela 10. Comparação entre os valores médios observado ($\bar{Y}$) e previstos ($\hat{Y}$) para os corpos de prova curados a 60°C por 1 dia/7dias

	Composição das misturas				$\bar{Y}$	$\hat{Y}$	$\hat{Y}$	$\hat{Y}$
	CP II E	CP III	CP IV	SF	(observado)	(linear)	(quadrático)	(cúbico especial)
C1	1.00	0.00	0.00	0.00	11.34/ 23.69	13.25/ 21.79	12.12/ 23.77	11.32/ 23.85
C2	0.00	1.00	0.00	0.00	14.89/ 32.18	17.87/ 30.08	16.39/ 30.89	15.42/ 32.05
C3	0.00	0.00	1.00	0.00	17.53/ 32.45	20.14/ 30.03	18.21/ 31.08	17.29/ 32.20
C4	0.70	0.00	0.00	0.30	10.61/ 19.58	10.79/ 20.05	10.06/ 20.36	10.78/ 20.43
C5	0.00	0.70	0.00	0.30	12.67/ 24.75	14.03/ 25.85	12.72/ 26.39	13.69/ 24.94
C6	0.00	0.00	0.70	0.30	16.15/ 25.85	15.62/ 25.81	15.05/ 26.92	15.95/ 25.52
C7	0.00	0.00	0.85	0.15	17.32/ 27.72	17.88/ 27.92	17.48/ 28.89	17.80/ 28.34
C8	0.00	0.85	0.00	0.15	17.05/ 27.82	15.95/ 27.96	15.29/ 28.48	15.63/ 27.92
C9	0.00	0.50	0.50	0.00	21.46/ 26.08	19.01/ 30.05	20.21/ 29.68	21.51/ 27.59
C10	0.00	0.35	0.35	0.30	15.18/ 26.84	14.82/ 25.83	15.31/ 26.02	14.70/ 28.38
C11	0.85	0.00	0.00	0.15	12.20/ 22.45	12.02/ 20.92	11.86/ 21.80	12.13/ 21.70
C12	0.50	0.00	0.50	0.00	17.23/ 23.93	16.70/ 25.91	16.58/ 24.44	17.49/ 24.67
C13	0.35	0.00	0.35	0.30	13.16/ 21.78	13.21/ 22.93	13.25/ 22.18	13.10/ 21.76
C14	0.50	0.50	0.00	0.00	17.17/ 26.15	15.56/ 25.93	16.04/ 25.65	17.07/ 25.79
C15	0.35	0.35	0.00	0.30	12.77/ 24.49	12.41/ 22.95	12.27/ 22.55	11.98/ 22.23
C16	0.00	0.43	0.43	0.15	18.30/ 32.14	16.91/ 27.94	18.49/ 27.75	18.49/ 28.82
C17	0.43	0.00	0.43	0.15	16.31/ 24.11	14.95/ 24.42	15.69/ 23.18	15.92/ 22.91
C18	0.43	0.43	0.00	0.15	14.42/ 21.86	13.99/ 24.44	14.86/ 23.92	15.02/ 23.70
C19	0.33	0.33	0.33	0.00	18.24/ 26.96	17.09/ 27.30	18.29/ 25.93	17.76/ 25.28
C20	0.23	0.23	0.23	0.30	12.08/ 24.38	13.48/ 23.90	13.94/ 23.26	12.41/ 24.42
C21	0.28	0.28	0.28	0.15	14.91/ 22.39	15.28/ 25.60	16.84/ 24.47	15.51/ 25.10
Soma dos resíduos experimentais dos modelos					Σe	24/33	18/30	10/25

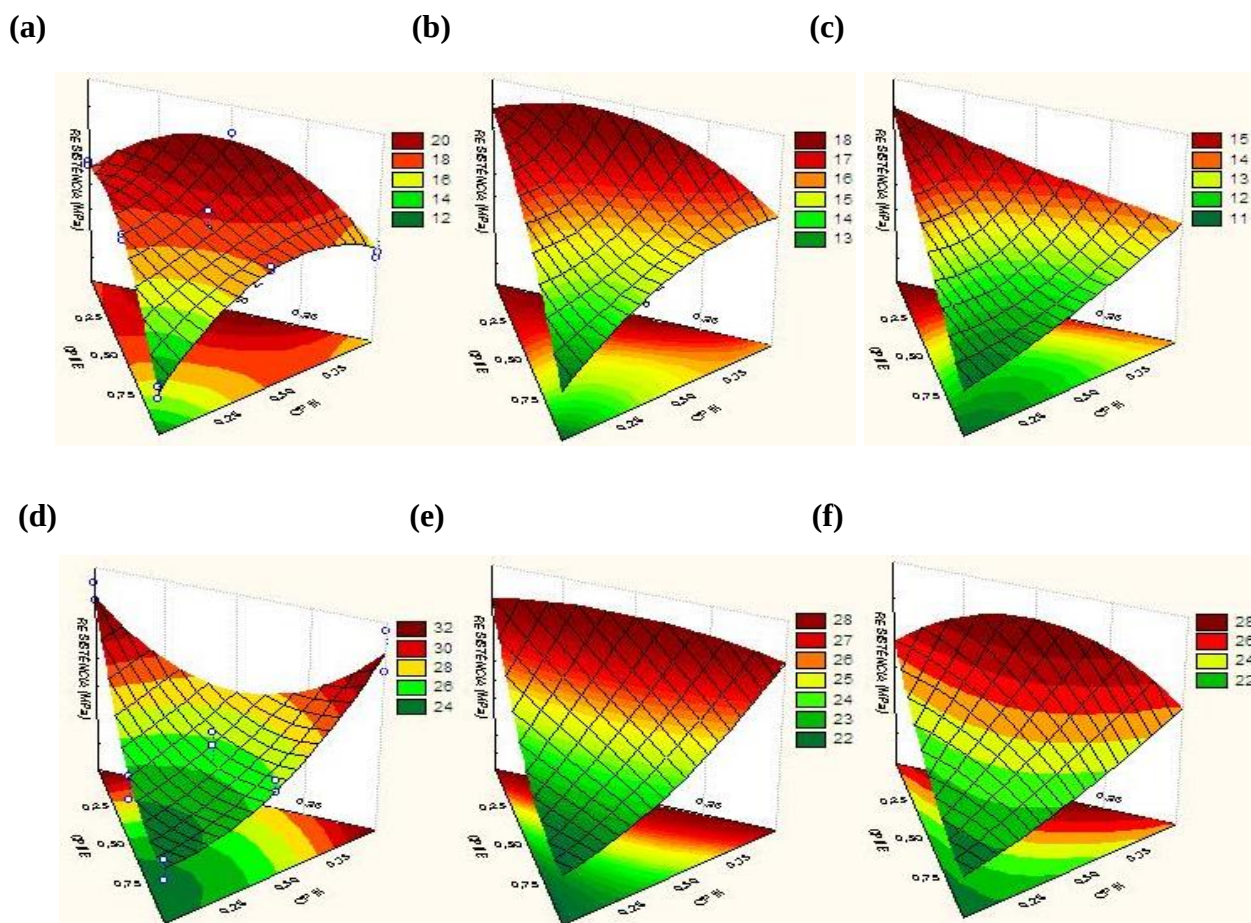


Fig.5 Superfície de resposta para resistência a compressão dos corpos de prova curados a 60°C: (a) 0% de sílica (1 dia), (b) 15% de sílica (1 dia), (c) 30% de sílica (1dia), (d) 0% de sílica (7 dias), (e) 15% de sílica (7 dias), (f) 30% de sílica (7 dias)

Misturas curadas sob temperatura de 60°C durante 1 dia com 0% de sílica estão representadas pela Figura 5 (a). Nela pode-se verificar que as misturas binárias compostas por CP III + CP IV apresentam maior resistência mecânica. Nas projeções geradas pelas composições com adição de 15% de sílica, curadas a 60°C durante 1 (um) dias, Figura 5 (b), observa-se que as áreas com maior resistência mecânica são aquelas compostas por grande quantidade de CP IV e as formuladas com os componentes CP III + CP IV + SF. As misturas com 30% de sílica, Figura 5 (c), são as de menor resistência. Seu ponto máximo está localizado na extremidade com maior teor de CP IV.

Analisando a superfície de resposta gerada pela resistência a compressão de misturas curadas a 60°C durante 7 dias com 0% de sílica, Figura 5 (d), pode-se verificar que há dois pontos de máxima resistência localizados nas extremidades da superfície. Esses pontos são compostos de misturas com maior concentração de CP III e maior concentração de CP IV. Nas projeções geradas pelas composições curadas a 60°C durante 7 (sete) dias com adição de 15% de sílica, Figura 5 (e), as áreas de ponto de máximo são compostas por misturas desenvolvidas com CP III + CP IV + sílica e por misturas com maior teor de CP III e maior teor de CP IV. Misturas com 30% de sílica, Figura 5 (f), apresentou menor resistência. As áreas de ponto de máxima resistência são compostas por misturas desenvolvidas com CP III + CP IV + sílica.

A Tabela 11 apresenta as composições utilizadas para confirmar a predição do modelo. Foram determinadas duas composições, denominadas de E e F para 1 dia de cura e G e H para 7 dias de cura, escolhidas aleatoriamente, e em seguida foram testadas sob as mesmas condições de ensaio das composições determinadas pelo planejamento experimental, a fim de verificar se os valores previstos pelo modelo são coerentes com os valores obtidos experimentalmente, ou seja, com intuito de validar o cálculo do modelo.

Tabela 111. Validação do delineamento de misturas para resistência a compressão dos corpos de prova curados a 60°C por 1 dia e 7 dias

Composição	Proporções (%)				Valores previstos	Valores observados
	CP II E	CP III	CP IV	Silica flour	(MPa)	(MPa)
E	40	40	20	0	17.23	17.86
F	40	40	5	15	14.94	14.79
G	40	40	20	0	25.23	26.52
H	40	40	5	15	23.96	25.61

Na Tabela 11 verifica-se que os resultados obtidos experimentalmente para toda as amostras estão de acordo com os valores previstos pelo modelo. Isso indica que o modelo é estatisticamente representativo. As pastas formuladas foram submetidas a análise térmica a fim de verificar sua estabilidade perante altas temperaturas. A Tabela 12 apresenta os perfis das curvas TG/DTG das composições determinadas pelo delineamento de misturas, as quais foram analisadas pelo uso do software TA 60.

Como pode ser observado na Tabela 12, a maioria das composições (C1, C4, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17, C18, C19, C20 e C21) apresentaram 4 estágios de decomposição térmica, a primeiro decorrente da perda de água livre que, de acordo com Camarini & Cincotto [26], acontece entre 20 e 80°C; o segundo, corresponde a decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que acontece entre 110 e 120°C, aproximadamente [27]; o terceiro corresponde a decomposição do hidróxido de cálcio (CH), que para Taylor [28] pode começar a partir de 370°C, outros trabalhos como o de Camarini & Cincotto [26], essa perda ocorre entre 440 e 500 °C, e a decomposição do CH acontece entre 400 e 500 °C e para Morsy *et al.* [27] ocorre entre 470 e 500 °C; o quarto corresponde a decomposição das fases carbonáticas, que acontece entre 600 e 700°C.

As composições C2, C3, C5, C6, C7 e C8 apresentaram três estágios de decomposição térmica: o primeiro correspondente a perda de água livre; o segundo a desidratação do C-S-H e o terceiro decomposição das fases carbonáticas. As composições que apresentaram menor perda de massa foram as compostas pelos cimentos CP III e/ou CP IV mais adição de *silica flour*. Sendo elas as composições: C7, composta por 85% de CPIV e 15% de *silica flour*, com perda de massa de 17.05%; C8, composta por 85% de CPIII e 15% de *silica flour*, com perda de massa de 18.25%; C5, composta por 70% de CPIII e 30% de *silica flour*, com perda de massa de 18.78%; e a C2, composta por 100% de CPIII com perda de massa de 18.88%. Mostrando-se, termicamente, mais estáveis. A Tabela 13 apresenta os perfis das curvas DSC das composições determinadas pelo delineamento de misturas, os quais foram analisadas pelo uso do software TA 60.

Tabela 12. Decomposições térmicas das composições do delineamento de misturas

Etapas	C1					C2					C3				
	T _i	T _p	T _f	Massa		T _i	T _p	T _f	Massa		T _i	T _p	T _f	Massa	
		°C		(%)	(mg)		°C		(%)	(mg)		°C		(%)	(mg)
1 ^a	23	53	96	24.5900	3.108	23	48	81	16.27	2132	21	52	87	20.54	2.492
2 ^a	101	118	140	0.5315	0.06718	100	109	126	0.5354	0.0699	114	124	139	0.4959	0.06017
3 ^a	366	397	414	0.7369	0.09316	494	672	737	2.018	0.2635	542	663	704	1.985	0.2408
4 ^a	503	699	731	6.9610	0.88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Somatório (Σ)				32.8194	4.14834				18.879	2.47267				23.0209	2.79297
Etapas	C4					C5					C6				
	T _i	T _p	T _f	Massa		T _i	T _p	T _f	Massa		T _i	T _p	T _f	Massa	
		°C		(%)	(mg)		°C		(%)	(mg)		°C		(%)	(mg)
1 ^a	21	47	90	13.41	1.71	20	48	86	16.27	2.015	22	43	84	22.31	2.657
2 ^a	114	128	139	0.3894	0.04967	99	118	133	0.4992	0.06182	112	121	135	0.3526	0.04198
3 ^a	391	410	432	0.3911	0.04988	434	660	685	2.007	0.2485	520	658	698	1.741	0.2073
4 ^a	516	691	730	6.224	0.7938	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Somatório (Σ)				20.4145	2.60335				18.7762	2.32532				24.4036	2.90628
Etapas	C7					C8					C9				
	T _i	T _p	T _f	Massa		T _i	T _p	T _f	Massa		T _i	T _p	T _f	Massa	
		°C		(%)	(mg)		°C		(%)	(mg)		°C		(%)	(mg)
1 ^a	22	47	82	14.69	1.775	30	48	79	15.9	1.955	27	39	82	17.95	2.283
2 ^a	108	118	139	0.4401	0.05316	101	110	120	0.4437	0.05455	104	114	136	0.5751	0.07314
3 ^a	512	660	711	1.922	0.2321	512	666	697	1.905	0.2342	392	408	418	0.1553	0.01975
4 ^a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	561	673	720	2.125	0.2703
Somatório (Σ)				17.0521	2.06026				18.2487	2.24375				20.8054	2.64619

C10						C11						C12					
Etapas	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)		
1 ^a	21	48	84	20.06	2.471	25	48	91	19.77	1.873	18	41	80	29.34	2.887		
2 ^a	103	116	133	0.4416	0.05438	104	118	132	0.4082	0.0382	93	114	135	0.4673	0.04598		
3 ^a	400	419	437	0.1454	0.01791	370	392	408	0.5096	0.04768	358	388	411	0.3879	0.03817		
4 ^a	515	665	701	1.933	0.238	481	688	719	6.646	0.6219	522	682	712	4.126	0.406		
Somatório (Σ)				22.58	2.78129	Somatório (Σ)				27.3338	2.58078	Somatório (Σ)				34.3212	3.37715
C13						C14						C15					
Etapas	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)		
1 ^a	28	51	91	30.11	3.946	31	56	75	21.02	2.365	23	43	91	26.09	3.162		
2 ^a	102	113	125	0.2631	0.03447	106	115	126	0.45	0.05063	100	117	147	0.4567	0.05535		
3 ^a	391	483	451	0.2076	0.0272	374	394	418	0.4526	0.05092	388	418	438	0.3025	0.03667		
4 ^a	521	687	711	3.929	0.5148	524	689	721	5.245	0.5902	524	674	704	3.351	0.4062		
Somatório (Σ)				34.5097	4.52247	Somatório (Σ)				27.1676	3.05675	Somatório (Σ)				30.2002	3.66022
C16						C17						C18					
Etapas	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)		
1 ^a	22	57	84	26.21	3.151	23	56	92	26.39	3.029	20	55	89	28.39	3.243		
2 ^a	95	115	139	0.5031	0.06046	105	119	135	0.3816	0.04381	96	113	133	0.4529	0.05173		
3 ^a	365	404	419	0.2579	0.031	376	397	425	0.2169	0.0249	355	383	423	0.3123	0.03567		
4 ^a	567	664	694	1.481	0.1781	536	694	722	4.059	0.4659	512	686	720	4.346	0.4963		
Somatório (Σ)				28.452	3.42056	Somatório (Σ)				31.0475	3.56361	Somatório (Σ)				33.5012	3.8267
C19						C20						C21					
Etapas	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)	T _i	T _p °C	T _f	Massa (%)	Massa (mg)		
1 ^a	22	48	85	25.08	2.842	26	53	87	30.06	3.05	26	49	90	25.15	2.902		
2 ^a	103	116	138	0.5154	0.05841	96	114	136	0.4296	0.04358	103	114	135	0.4403	0.05079		
3 ^a	375	398	421	0.3354	0.03801	386	400	419	0.2337	0.02372	363	405	431	0.2279	0.02629		
4 ^a	546	683	732	3.509	0.3976	511	675	735	3.491	0.3542	536	684	717	3.745	0.432		
Somatório (Σ)				29.4398	3.33602	Somatório (Σ)				34.2143	3.4715	Somatório (Σ)				29.5632	3.41108

Tabela 13. DSC das composições do delineamento de misturas

Amostras	C1		C2		C3		C4		C5	
Eventos	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)
1°	538.5	63	264.2	58	484.4	65	314.3	70	337	68
2°	3.8	127	8.2	119	9.7	133	6.4	136	9.3	126
3°	33.8	409	13.78	687	12	682	16	423	0.7	576
4°	127	716	-	-	-	-	0.6	576	15.1	672
5°	-	-	-	-	-	-	57.9	707	-	-
Amostras	C6		C7		C8		C9		C10	
Eventos	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)
1°	483.7	63	321.6	63	205.4	59	313.8	64	408	59
2°	6.5	130	7.9	128	9.8	119	10.8	123	7.9	124
3°	0.7	576	0.5	576	0.3	576	3.1	417	2.2	429
4°	6.2	679	6.7	687	11.2	686	17.6	694	0.8	576
5°	-	-	-	-	-	-	-	-	17.6	684
Amostras	C11		C12		C13		C14		C15	
Eventos	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)
1°	369.6	58	604.4	58	586.5	68	333.2	63	626.7	67
2°	7.5	126	7.2	122	1.6	121	9.6	125	5.9	126
3°	21.9	403	13.4	397	0.7	577	17.1	413	8.7	428
4°	0.2	576	39.9	698	24.2	705	59.1	707	0.5	576
5°	54.6	708	-	-	-	-	-	-	25	694
Amostras	C16		C17		C18		C19		C20	
Eventos	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)
1°	632.2	68	637.2	67	694.9	65	568.5	62	682.1	67
2°	6.6	124	5.1	128	4.4	123	8.9	126	4.2	123
3°	6.1	413	3.9	410	4.6	407	11.1	414	0.7	576
4°	0.3	576	0.4	576	0.3	576	41.2	709	18.2	711
5°	12.3	683	43.6	709	51.3	698	-	-	-	-
Amostras	C21									
Eventos	Δh (J.g ⁻¹)	T _{pico} (°C)								
1°	589.3	62								
2°	6.4	123								
3°	0.3	576								
4°	17.2	700								

Legenda: Δh (J.g⁻¹) - variação de entalpia; T_{pico} (°C) - temperatura de pico

Para todos os eventos ocorridos nas composições, verifica-se a presença de picos endotérmicos. Os primeiros picos, apresentados por todas as composições, variou de 58 a 68°C, que corresponde a evaporação da água livre. Estes, são os que mais necessitam da absorção de energia para acontecer (de 202 J.g⁻¹ a 695 J.g⁻¹). Os eventos ocorridos a aproximadamente 120°C correspondem a

desidratação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Os eventos desenvolvidos a aproximadamente 400°C correspondem a reação de decomposição do hidróxido de cálcio ($\text{Ca(OH)}_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$); os ocorridos a 576°C foram comuns a todas composições com adição de *sílica flour*, caracterizado por um pequeno pico endotérmico proveniente da mudança de fase do quartzo $\beta \rightarrow \alpha$; os picos endotérmicos localizados a aproximadamente 700°C são característicos da reação de decomposição do carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

Seleção das composições do delineamento de misturas

De uma forma geral, as composições compostas por misturas com maior teor de CP III, maior teor de CP IV e pela interação desses dois componentes apresentaram os melhores resultados de resistência à compressão simples.

As misturas com adição de 30% de sílica apresentaram menor resistência mecânica nas condições de análise estudada. Porém, a literatura mostra que em temperaturas acima de 110°C, a relação de sílica ideal para combater a perda de resistência a altas temperaturas é de 30 a 40% [29-33], por isso as misturas que contem 30% de sílica mais CP III e/ou CP IV também fornecem potencial para consideração em estudos futuros.

As composições que apresentaram melhor desempenho entre aquelas avaliadas a partir do delineamento de misturas, foram:

- Composição 2 - 100% de CP III
- Composição 3 - 100% de CP IV;
- Composição 5 - 70% de CP III + 30% de SF
- Composição 6 - 70% de CP IV + 30% de SF
- Composição 7 - 85% de CP IV + 15% de SF
- Composição 8 - 85% de CP III + 15% de SF
- Composição 9 - 50% de CP III + 50% de CP IV
- Composição 10 - 35% de CP III + 35% de CP IV + 30% de SF
- Composição 16 - 42,5% de CP III + 42,5% de CP IV + 15% de SF

4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos nesta pesquisa pôde-se concluir que o modelo de regressão cúbico especial se apresentou com maior significância estatística entre os modelos estudados para tratamento dos dados obtidos. As composições indicadas nesta pesquisa são aquelas com maior incorporação de CP III e CP IV, além da presença da sílica flour, pois as mesmas apresentaram maior resistência mecânica e térmica que as demais composições analisadas. Os autores recomendam a avaliação térmica e mecânica das composições indicadas por meio da análise estática realizada nesta pesquisa, para que possa ser validade a composição ótima com maior potencial para atuar em substituição ao cimento Portland em poços de petróleo.

Referências

1. Saleh, M.H., Eskander, S.B., *Innovative cement-based materials for environmental protection and restoration*. New Materials in Civil Engineering, 2020. p. 613-641. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00018-1>

2. Worrell, E., Galitsky, C., Price, L. *Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for cement making*. LBNL-54036-Revision. Ernest Orlando Lawrence Berkeley Natl. Lab. University of California, 2008.
3. Krakowiak, K.J., Thomas, J.J., James, S., Abuhaikal, M., Ulm, F.J., *Development of silica-enriched cement-based materials with improved aging resistance for application in high-temperature environments*. Cement and Concrete Research, 2018. **105**: p. 91-110. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.004>
4. Silva, J.C., Milestone, N.B., *Cement/rock interaction in geothermal wells. The effect of silica addition to the cement and the impact of CO₂ enriched brine*. Geothermics, 2018. **73**: p. 16-31, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2018.01.004>
5. Bjorge, R., Gawel, K., Panduro, E.A.C., Torsaeter, M., *Carbonation of silica cement at high-temperature well conditions*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019. **82**: p. 261-268. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.01.011>
6. Palou, M., Zivica, V., Ifka, T., Bohac, M., Zmrzly, M., *Effect of hydrothermal curing on early hydration of G-Oil well cement*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014. **116**: p. 597-603. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3511-7>
7. Zhu, H., Wu, Q., Zhang, C., Deng, F., *Thermal Stability and Structural Characterization of Class G Oil Well Cement Paste Exposed to Elevated Temperature*. Journal of Materials in Civil Engineering, 2015. **27**(11). DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001195](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001195)
8. Carroll, S., Carey, J.W., Dzombak, D., Huerta, N.J., Li, L., Richard, T., Um, W., Walsh, S.D.C., Zhang, L., *Review: role of chemistry, mechanics, and transport on well integrity in CO₂ storage environments*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016. **49**: p. 149-160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.010>
9. Senff, L., Hotza, D., Lucas, S., Ferreira, V.M., Labrincha, J.A., *Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **532**: p. 354-361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.102>
10. Berra, M., Carassiti, F., Mangialardi, T., Paolini, A E., Sebastiani, M., *Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes*. Construction and Building Materials, 2012. **35**: p. 666-675. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.132>
11. Kontoleon, F., Tsakiridis, P.E., Marinos, A., Kaloidas, V., Katsioti, M., *Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization*. Construction and Building Materials, 2012. **35**: p. 347-360. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.022>
12. Choolaei, M., Rashidi, A.M., Ardjmanda, M., Yadegari, A., Soltanian, H., *The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **538**: p. 288-294. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.045>
13. Najigivi, A., Khaloo, A., Zad, A.I., Rashid, S.A., *Investigating the effects of using different types of SiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of binary blended concrete*. Composites Part B: Engineering, 2013. **54**: p. 52-58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.04.035>
14. Li, W., Huang, Z., Cao, F., Sun, Z., Shah, S.P., *Effects of nano-silica and nanolimestone on flowability and mechanical properties of ultra-high-performance concrete matrix*. Construction and Building Materials, 2015. **95**: p. 366-374. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.137>
15. Liu, X., *Mud-to-cement conversion of synthetic-based drilling muds using geopolymers* (Doctoral Dissertation). <https://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/63651>
16. Khalifeh, M., Saasen, A., Hodne, H., Godøy, R., Vrålstad, T., *Geopolymers as an alternative for oil well cementing applications: a review of advantages and concerns*. Journal of Energy Resources Technology, 2018. **140**(9). DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4040192>

17. Salehi, S., *Identification and evaluation of well integrity and causes of failure of well integrity barriers (A review)*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017. **45**: p. 511-526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.05.009>
18. Nasvi, M.C.M., Ranjith, P.G., Sanjayan, J., Bui, H., *Effect of temperature on permeability of geopolymers: a primary well sealant for carbon capture and storage wells*. Fuel, 2014. **117**: p. 354-363. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.007>
19. Gao, K., Lin, K.L., Wang, D., Shiu, H.S., Hwang, C L., Cheng, T.W., *Effects of nano-SiO₂ on setting time and compressive strength of alkaliactivated metakaolinbased geopolymer*. The Open Civil Engineering Journal, 2013. **7**: p. 84-92. DOI: <https://doi.org/10.2174/1874149501307010084>
20. Salehi, S., Ali, N., Khattak, M.J., Rizvi, H., *Geopolymer Composites as Efficient and Economical Plugging Materials in Peanuts Price Oil Market*. 2016. DOI: <https://doi.org/10.2118/181426-MS>
21. Khalifeh, M., Hodne, H., Korsnes, R.I., Saasen, A. *Cap Rock Restoration in Plug and Abandonment Operations; Possible Utilization of Rock-Based Geopolymers for Permanent Zonal Isolation and Well Plugging*. 2015. DOI: <https://doi.org/10.2523/IPTC-18454-MS>
22. Metha, P.K., Monteiro, P.J.M. *Concreto: Estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Pini, 1994.
23. Cincotto, M.A. *Reações de hidratação e pozolânicas*. In: ISAIA, G.C. (ed.). *Concreto: Ciência e Tecnologia*. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON), 2011. **1**: p. 381-413.
24. Bezerra, I.M.T. *Desenvolvimento de corpos cerâmicos utilizando ativação alcalina no resíduo da cerâmica vermelha*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil, 2014.
25. Box, G.E.P., Wetz, J., *Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function*. University of Wisconsin Technical Report, 1973.
26. Camarini, G., Battagin, A.F., Cincotto, M.A., *Cura térmica: características do início de hidratação dos cimentos em escória*. In: Congresso Brasileiro de Cimento. São Paulo, Anais. São Paulo, 1996.
27. Morsy, M.S., Alsayed S.H., Agel, M., *Effect of Elevated Temperature on Mechanical Properties and Microstructure of Silica Flour Concrete*. International Journal of Civil & Environmental Engineering, 2010. **10**(1).
28. Taylor, H.F.W. *Cement chemistry*. 2 ed., 2003. New York, Thomas Telford.
29. Souza, P.P., Soares, R.A., Anjos, M.A., Freitas, J. O., Martinelli, A.E., Melo, D., *Cement slurries of oil wells under high temperature and Pressure: the effects of the use of ceramic waste and silica Flour*. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 2012. **6**(3): p. 105-113.
30. Anjos, M.A.S., Martinelli, A.E., Melo, D.M.A., *Effect of sugarcane biomass waste in cement slurries submitted to high temperature and pressure*. Materials Science and Engineering A, 2011. **529**: p. 49-54.
31. Rogers, M.J., Dillenbeck, R.L., Bray, W.S. *Use of non-API cements for critical oilwell applications*. In: IADC/SPE Asia Drilling Technology Conference And Exhibition, Thailand, 2006.
32. Herianto; Fathaddin, M.T., *Effects of additives and conditioning time on compressive and shear bond strengths of geothermal well cement*. Proceedings World Geothermal Congress. Antalya, Turkey, 2005.
33. Eilers, L.H., Root, R.L., *Long-term effects of high temperature on strength retrogression of cements*. In: Proceedings of the Annual California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Long Beach, California, 1976.

Nenhum potencial de interesse competitivo foi relatado pelos autores.

Contribuição dos autores

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4595-2959>

Elaboração da conceituação, metodologia, supervisão, validação, redação, edição e revisão do manuscrito.

Osires de Medeiros Melo Neto. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2535-0969>

Metodologia, supervisão, validação, redação, edição e revisão do manuscrito.

Ingridy Minervina Silva. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2538-9166>

Metodologia, supervisão, validação, redação, edição e revisão do manuscrito.

Danielle do Nascimento Silva Oliveira. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9305-6182>

Elaboração da conceituação, metodologia, supervisão, validação, redação, edição e revisão do manuscrito.

Robson Kel Batista de Lima. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6917-9895>

Redação, edição e revisão do manuscrito.

John Kennedy Guedes Rodrigues. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0340-5567>

Redação, edição e revisão do manuscrito.

Crislene Rodrigues da Silva Moraes. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8694-7822>

Elaboração da conceituação, metodologia, supervisão, validação, redação, edição e revisão do manuscrito.

Ulisses Targino Bezerra. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6203-7288>

Elaboração da conceituação, metodologia, supervisão, validação, redação, edição e revisão do manuscrito.