



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

POLLYANA DA SILVA LIMA

**INFLUÊNCIA DE FONTE POZOLÂNICA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
PASTAS DE CIMENTO PARA POÇOS DE PETRÓLEO**

NATAL- RN
NOVEMBRO, 2013

POLLYANA DA SILVA LIMA

**INFLUÊNCIA DE FONTE POZOLÂNICA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO
DE PASTAS DE CIMENTO PARA POÇOS DE PETRÓLEO**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia do Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito parcial na obtenção do título de Engenheiro de Petróleo.

Orientadora: Prof.^a Dra Vanessa Cristina Santanna.

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

NATAL – RN

NOVEMBRO, 2013

POLLYANA DA SILVA LIMA

**INFLUÊNCIA DE FONTE POZOLÂNICA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE
PASTAS DE CIMENTO PARA POÇOS DE PETRÓLEO**

Esta monografia foi avaliada e considerada adequada como requisito parcial na obtenção do título de Engenheiro de Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Natal de Novembro de 2013.

Prof. Dra. Vanessa Cristina Santanna
Orientadora – UFRN

Prof. Dr. Júlio Cezar de Oliveira Freitas
Co-orientador – UFRN – IQ

Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte
Interno – UFRN

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento inicial e especial é para Ti, Senhor Deus, que me ampara, me conduz, me ilumina e me fortalece. Obrigada meu Deus.

À minha família pelo incentivo e apoio.

Ao meu namorado, Moisés, pela ajuda, pelos ensinamentos, pelo incentivo, pela força e pela paciência comigo.

À minha grande amiga Juliana que me apoiou e ajudou muito, mesmo a distância.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Petróleo pelo conhecimento adquirido.

À Prof^a Dra. Vanessa Cristina Santanna, pela orientação e por sempre estar disposta a ajudar.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Júlio Cezar de Oliveira Freitas por abrir as portas do LABCIM para o desenvolvimento deste trabalho e por sempre estar à disposição.

Aos queridos colegas do LABCIM, pela boa convivência, pelas risadas e pelo conhecimento adquirido.

Aos meus amigos de graduação por todo o apoio e momentos de alegria.

*“Bem aventurado o homem que não anda
segundo o conselho dos ímpios... Pois
será como árvore plantada junto às
correntes de águas, a qual dá o seu fruto
na estação própria, e cuja folha não cai; e
tudo quanto fizer prosperará.”*

(Salmo 1: 1-3)

RESUMO

A cimentação é uma etapa importante na operação de perfuração de um poço de petróleo. Ela permite que o espaço anular compreendido entre as paredes externas do revestimento e as paredes da formação perfurada seja preenchido de modo a garantir a fixação do revestimento, como também impermeabiliza o próprio revestimento do contato com água da formação. Antes de uma pasta de cimento ser utilizada nas operações de campo, ela passa por uma rigorosa sequência de testes no laboratório que simulam as condições de um poço real com pressão e temperatura elevadas, levando também em consideração o tempo de operação, o regime de fluxo durante o deslocamento da pasta, a segurança da operação e do meio ambiente. Estudos mostraram que fontes pozolânicas reduzem a permeabilidade e conseqüentemente melhora a durabilidade da matriz cimentícia. Com isso, o presente trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas de pastas de cimento para poços de petróleo com a adição de fonte pozolânica. Neste trabalho foi utilizado como pozolana o metacaulim. De acordo com os ensaios realizados de resistência à compressão, permeabilidade e difratograma de Raios X, os resultados obtidos mostraram que a redução do volume de poros nas pastas com metacaulim pode ser atribuída, essencialmente, ao preenchimento dos vazios capilares (efeito filler) e ao efeito pozolânico desta adição na matriz de cimento, pois à medida que a sílica ativa contida no metacaulim reage com o hidróxido de cálcio, o produto da reação (C-S-H) tampona os vazios dos capilares do cimento, reduzindo sua permeabilidade e conferindo um ganho da resistência mecânica da matriz.

Palavras-chave: Cimentação, fontes pozolânicas, metacaulim.

ABSTRACT

The cementation is an important step in the oil well drilling process. It allows that the annular space between the external walls of the coating and the walls of the drilled formation be filled, ensuring the fixation of the coating and the production column as well as it waterproofs the coating itself with the formation water. Before a cement paste be used in field operations, it pass by a rigorous sequence of laboratory tests that simulated the conditions of a well with high pressure and temperature, taking into account the operation time, the flux regime during the paste displacement, and the operation and environment safeties. Some works showed that pozzolanic sources decreases the permeability and consequently improves the durability of the cement matrix. The results obtained showed here that the reduction of the volume of pores in the pastes with metakaolin can be attributed basically to the filling of the empty capillaries (a filler effect) and to the pozzolanic effect of this addition in the cement matrix, because as the silice present in the metakaolin reacts with calcium hydroxide, the reaction product (C-S-H) plugs the cement capillaries, decreasing its permeability and increasing the mechanical resistance of the matrix.

Key-words: Cement, pozzolanic sources, metakaolin.

LISTA DE ABREVIATURAS

API – American Petroleum Institute

BHCT – Temperatura de Circulação

BHST – Temperatura Estática

CPP – Cimento para Poços Petrofífero

gpc – Galão por pé cúbico

NBR – Norma Brasileira

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de Revestimento e Cimentação de Poços.....	19
Figura 2 – Estudo Reológico da Pasta de Cimento.....	29
Figura 3 – Ensaio de Permeabilidade.....	30
Figura 4 – Ensaio de Resistência à Compressão.....	31
Figura 5 – Difratoograma de Raios-X.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição Química do Cimento Portland.....	16
Tabela 2 – Principais Compostos Presentes nos Cimentos Portland.....	16
Tabela 3 – Propriedades dos Compostos do Cimento Portland.....	17
Tabela 4 – Classificação do Metacaulim de Baixa, Média e Alta Reatividade.....	24
Tabela 5 – Composição das Pastas Formuladas.....	25

SUMÁRIO

LISTAS DE ABREVIATURAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	.IX
LISTA DE TABELAS.....	X
1 – INTRODUÇÃO.....	13
2 – OBJETIVOS.....	14
2.1 – Objetivo Geral.....	14
2.2 – Objetivos Específicos.....	14
3 – ASPECTOS TEÓRICOS.....	15
3.1 – Cimento Portland.....	15
3.1.1 – Definição.....	15
3.1.2 – Composição química.....	16
3.1.3 – Classificação dos Cimentos.....	18
3.2 – Cimentação de Poços de Petróleo.....	18
3.3 – A Hidratação do Cimento Portland.....	19
3.4 – Aditivos para Cimentação de Poços de Petróleo.....	20
3.4.1 – Aceleradores de Pega.....	20
3.4.2 – Dispersante.....	21
3.4.3 – Antiespumante.....	21
3.4.4 – Retardadores de pega.....	21
3.4.5 – Controladores de filtrado.....	21
3.4.6 – Estendedores.....	21
3.4.7 – Adensantes.....	22
3.5 – Materiais Pozolânicos.....	22
3.5.1 – Reação pozolânica.....	22

3.6 – Metacaulim.....	22
4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	25
4.1 – Ensaio Tecnológico API.....	26
4.1.1 – Mistura das Pastas.....	26
4.1.2 – Densidade das pastas.....	26
4.1.3 – Homogeneização das pastas formuladas.....	26
4.1.4 – Reologia das pastas formuladas.....	26
4.1.5 – Resistência à compressão.....	27
4.1.6 – Permeabilidade.....	28
4.2 – Caracterização das Pastas Formuladas.....	28
4.2.1 – Difração de raios X.....	28
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
5.1 – Densidade das Pastas.....	29
5.2 – Propriedades Reológicas.....	29
5.3 – Permeabilidade e Resistência à Compressão.....	30
5.4 – Difração de Raios-X.....	31
6 – CONCLUSÃO.....	33
7 – REFERÊNCIAS.....	34

1 – INTRODUÇÃO

As pastas de cimento são utilizadas nas etapas de perfuração e completação de poços de petróleo tendo como objetivo vedar, fixar o revestimento e dar suporte mecânico ao poço. Depois da descida da coluna de revestimento, o espaço anular entre o revestimento e a formação rochosa é preenchido com cimento de modo a alicerçar a tubulação e evitar que haja migração de fluidos entre as diversas zonas permeáveis atravessadas pelo poço (THOMAS, 2001), tal operação é chamada de cimentação primária. No entanto, a cimentação secundária tem por objetivo realizar operações emergenciais de cimentação para permitir a continuidade das operações de perfuração. A cimentação secundária é subdividida em operações de tampão de cimento, recimentação e compressão de cimento (Squeeze).

Nas operações de cimentação de poços de petróleo, as pastas cimentícias devem mostrar reologia adequada para que possa ser bombeada para grandes profundidades. Antes de serem utilizadas nas operações de campo passam por uma rigorosa sequência de testes no laboratório que simulam as condições reais de um poço com temperatura e pressão elevadas, além do regime de fluxo durante o deslocamento da pasta, o tempo de operação, a segurança da operação e o meio ambiente.

Para as operações de cimentação de poços petrolíferos são utilizados cimentos Portland desenvolvidos especialmente para tal finalidade. Os cimentos são classificados em classes, de acordo com o American Petroleum Institute (API), designadas pelas letras de A a J, tendo cada letra uma função, dependente das condições de uso como a profundidade e a temperatura dos poços (ANJOS, 2009; BELÉM, 2010).

Na cimentação de poços petrolíferos existem materiais que podem ser utilizados como aditivos minerais junto ao cimento Portland. A fim de avaliar as propriedades mecânicas de pastas contendo aditivos minerais, são formuladas pastas de cimento e realizados testes em laboratório que simulam condições de poços de petróleo. No presente trabalho os ensaios foram realizados com pastas aditivadas com metacaulim.

Diante do exposto, o presente trabalho compreende o preparo de uma pasta de cimento com aditivo pozolânico (metacaulim) e a realização de testes para avaliar a sua aplicabilidade na operação em cimentação de poços petrolíferos.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

Visando observar a influência de uma fonte pozolânica no comportamento mecânico de pastas de cimento, este trabalho tem como objetivo geral o preparo de pastas cimentantes para avaliação das suas propriedades através de testes de acordo com as normas API e NBR.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a densidade da pasta pela norma API RP 10B;
- Realizar ensaios reológicos pelas normas NBR 9830 e 9831;
- Realizar ensaios de permeabilidade pelo PROCELAB;
- Realizar teste de resistência à compressão pelas normas NBR 9838 e 9831.

3 – ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 – Cimento Portland

3.1.1 – Definição

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico gerado pela moagem do clínquer, que é um material constituído basicamente de silicatos de cálcio anidros, obtido pela calcinação, à temperatura em torno de 1450 °C, de materiais carbonáticos e argilosos, dosados de forma a obter uma proporção satisfatória de óxido de cálcio (CaO) e sílica (SiO₂).

Outros constituintes, como alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃) auxiliam na formação dos silicatos de cálcio durante a calcinação. Com isso, quando não estão presentes em concentrações satisfatórias nas principais matérias primas, materiais contendo essas substâncias são adicionados à mistura (METHA; MONTEIRO, 1994).

A API (American Petroleum Institute) define cimento como aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland com adição, durante a moagem, de pequena quantidade de sulfato de cálcio (gesso) para regular o tempo de início de hidratação dos componentes (tempo inicial de pega).

Em resumo, o processo de fabricação do cimento Portland pode ser descrito nas seguintes operações: migração e britagem do calcário; preparo e dosagem da mistura crua; homogeneização da mistura; clínquerização, resfriamento e moagem de cimento. Quimicamente, os pós podem ser considerados como mistura de óxidos de cálcio (CaO), alumínio (Al₂O₃), silício (SiO₂), magnésio (MgO), ferro (Fe₂O₃), potássio (K₂O) e sódio (Na₂O).

No decorrer do aquecimento a temperatura de aproximadamente 1450 °C a 1650 °C, estes óxidos se combinam em proporções apropriadamente dosadas e homogeneizadas para formar silicatos de cálcio e aluminatos, os quais são geralmente referenciados como clínquer. Em seguida, o clínquer é resfriado e moído com a adição de pequenas quantidades de gesso (CaSO₄), para conter o processo de pega prematura do cimento. O produto final pode reagir com a água para formar um composto hidratado com propriedades cimentantes (FREITAS, 2008).

O cimento para poços petrolíferos (CPP) é regulamentado pela norma NBR 9831 e não se observam em sua composição outros componentes além do clínquer e do gesso. Na fabricação do cimento para poços de petróleo é necessário tomar algumas precauções de

modo a garantir que o produto mantenha as propriedades reológicas (plasticidade) necessárias nas condições elevadas de pressões e temperaturas presentes a grandes profundidades, durante sua aplicação em poços de petróleo (OLIVEIRA, 2004).

3.1.2 – Composição Química

Posto que o cimento Portland seja formado essencialmente de vários compostos de cálcio, os resultados de análises químicas de rotina são expressos em relação aos óxidos dos elementos presentes. Dos quatro óxidos principais (Tabela 1), nomeados na química do cimento pelas letras C, S, A e F, respectivamente, derivam os compostos mais complexos constituintes do clínquer e que especificam as propriedades do cimento, conhecidos como: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (METHA; MONTEIRO, 1994; FREITAS, 2008).

Tabela 1 – Composição Química do Cimento Portland

Os principais componentes químicos do cimento Portland	
Cal (CaO)	60% a 67%
Sílica (SiO ₂)	17% a 25%
Alumina (Al ₂ O ₃)	3% a 8%
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	0,5% a 6%

FONTE: FREITAS, 2008.

A composição química dos compostos presentes nos cimentos Portland industriais pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais Compostos Presentes nos Cimentos Portland.

Fase	Fórmula	Código químico
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferroaluminato tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

FONTE: GARCÍA, 2007.

Os compostos mais complexos do clínquer são descritos a seguir:

- Silicato tricálcico (C_3S) – sendo o principal componente do cimento, ele é o que responde pela sua resistência mecânica inicial (1 a 28 dias). Sua hidratação começa em poucas horas e desprende quantidade de calor inferior ao C_3A ;
- Silicato dicálcico (C_2S) – reage lentamente com a água e libera baixo calor de hidratação. Apresenta baixa resistência mecânica inicial, mas contribui de forma significativa com o aumento da resistência ao longo do tempo;
- Aluminato tricálcico (C_3A) – reage rapidamente com a água e cristaliza-se em poucos minutos. É o constituinte do cimento que apresenta maior calor de hidratação. Controla a pega inicial e o tempo de endurecimento da pasta, mas é o responsável pela baixa resistência aos sulfatos;
- Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) – é o componente responsável pela coloração cinzenta do cimento, devido à presença de ferro. Este libera baixo calor de hidratação e reage menos rapidamente que o C_3A . Controla a resistência a corrosão química do cimento (LIMA, 2006).

As principais características de cada composto estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades dos Compostos do Cimento Portland.

Propriedades	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Nas primeiras idades	Boa	Fraca	Boa	Fraca
Idades posteriores	Boa	Boa	Fraca	Fraca
Velocidade de reação com água (hidratação)	Média	Lenta	Rápida	Rápida
Quantidade de calor gerado na hidratação	Média	Pequena	Grande	Média
Resistência a águas agressivas	Média	Boa	Fraca	Fraca

FONTE: GARCÍA, 2007.

3.1.3 – Classificação dos Cimentos

Para a indústria petrolífera, a API classificou os cimentos Portland em classes, designadas pelas letras de A a J, em função da composição química do clínquer, que deve estar adequada às condições de uso, pela distribuição relativa das fases e também adequada a profundidade e a temperatura dos poços (NELSON, 1990; THOMAS, 2001).

- Classe A – corresponde ao cimento Portland comum, usado em poços de 1 até 830m de profundidade. Hoje em dia o uso deste está restrito a cimentação de revestimento de superfície (em profundidades inferiores a 830 m);
- Classe B – para poços de até 1830 m, quando é requerida moderada resistência aos sulfatos;
- Classe C – também para poços de 1830 m, quando é requerida alta resistência inicial;
- Classe D – para uso em poços de até 3050 m, sob condições de temperatura moderadamente elevadas e altas pressões;
- Classe E – para profundidades entre 1830 m e 4270 m, sob condições de pressão e temperatura elevadas;
- Classe F – para profundidades entre 3050 m e 4880 m, sob condições extremamente altas de pressão e temperatura;
- Classe G e H – para utilização sem aditivos até profundidades de 2440 m. Como têm composição compatível com aceleradores ou retardadores de pega, estes podem ser usados em todas as condições de cimentos classes A até E. As classes G e H são as mais utilizadas atualmente na indústria do petróleo, inclusive no Brasil;
- Classe J – para uso como produzido, em profundidades de 3660m até 4880m, sob condições de pressão e temperatura extremamente elevadas.

3.2 – Cimentação de Poços de Petróleo

A operação realizada para efetuar o bombeio de uma pasta de cimento, que irá preencher o espaço anular localizado entre a formação rochosa perfurada e o revestimento metálico descido no poço, pode ser definido como cimentação (Figura1). Estas operações são

realizadas em todas as fases do poço (THOMAS, 2001; LIMA, 2006). Existem dois tipos de cimentação: a cimentação primária e a cimentação secundária.

A cimentação primária é de suma importância para a construção de qualquer poço de petróleo, visto que uma cimentação mal realizada reduz o ciclo de vida do poço e acarreta custos adicionais em sua construção. Segundo THOMAS (2001), a cimentação primária é a principal e realizada logo após a descida da coluna de revestimento no poço. A qualidade desta cimentação geralmente é avaliada através de perfis acústicos corridos por dentro do revestimento, após a pega do cimento.

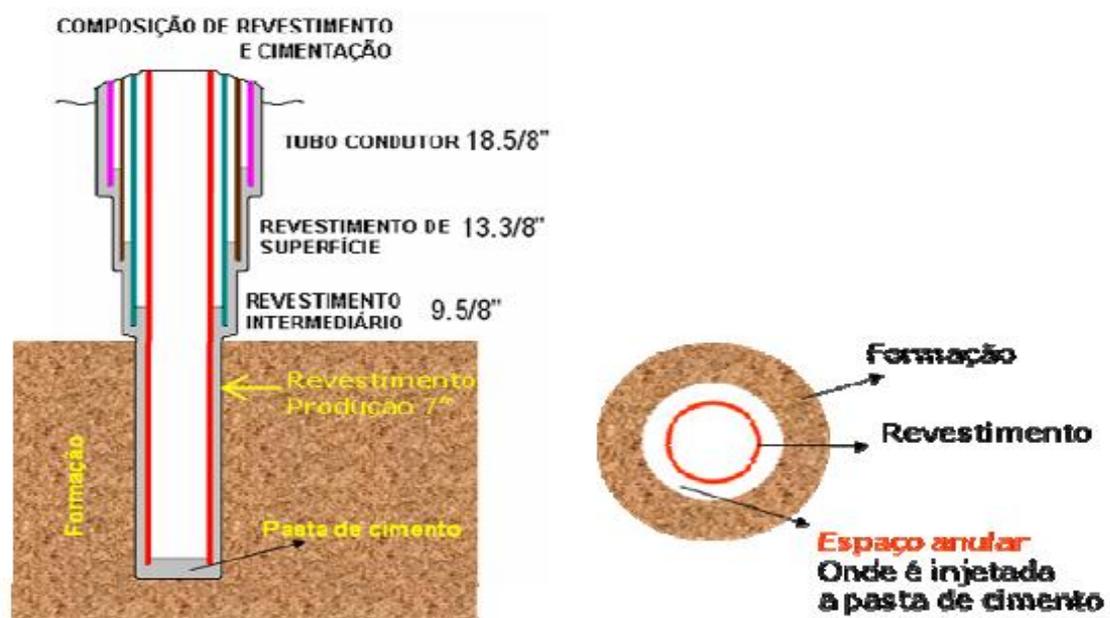


Figura 1 – Esquema de Revestimento e Cimentação de Poços.

FONTE: CRUZ, 2012.

A boa aderência ao revestimento e à formação rochosa, além do preenchimento de todo espaço anular, está ligada a uma cimentação primária de qualidade. Antes de bombear a pasta de cimento, são realizados ensaios laboratoriais para assegurar o sucesso da colocação da pasta no anular (SANTOS JÚNIOR, 2006). No momento em que a cimentação primária não é realizada com sucesso em toda a extensão do poço, procedimentos emergenciais são necessários para corrigir as falhas a fim de permitir a continuidade das operações, assim como garantir o isolamento eliminando a entrada de água e a passagem de gás ou reparar vazamentos na coluna de revestimento, a este processo é dado o nome de cimentação secundária (FREITAS, 2011).

3.3 – A Hidratação do Cimento Portland

A hidratação do cimento Portland progrediu com o tempo, tendo aos 28 dias a cura de cerca de 70-80% de grau de hidratação. Entretanto, o processo de hidratação depende do tipo e da finura do cimento, da relação entre água e cimento, da temperatura de cura e da presença de aditivos químicos e minerais. Fundamentalmente, a reação de hidratação baseia-se na formação do silicato de cálcio hidratado, aluminato de cálcio hidratado, etringita, monossulfaluminato de cálcio hidratado e do hidróxido de cálcio, a partir da reação dos compostos do cimento (C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF) com a água (GONÇALVES; TOLEDO FILHO, FAIRBAIRN, 2006).

3.4 – Aditivos para Cimentação de Poços de Petróleo

Em boa parte dos casos, é essencial a adição de produtos químicos às pastas de cimento tendo por objetivo modificar suas propriedades, conforme as condições de poço ou operação (FREITAS, 2008).

Para a maioria das operações de cimentação, uma boa pasta de cimento deve apresentar baixa viscosidade, não gelificar quando estática, manter sua consistência o quanto mais constante possível até ocorrer a pega, ter baixa perda de filtrado, sem o efeito de separação de água livre ou decantação de sólidos (NELSON, 1990). Para isso, são feitos testes laboratoriais para o desenvolvimento de pastas que se ajustem a várias situações, empregando-se uma grande variedade de aditivos. Esses aditivos, empregados nas pastas de cimento, são classificados em várias funções, conforme seu desempenho, como: aceleradores de pega, adensantes, agente antiregressão, agente tixotrópico, antiespumante, controlador de migração de gás, estendedores, dispersante, redutor de filtrado, retardador de pega, dentre outros. Dentre estes, os mais empregados estão listados a seguir.

3.4.1 – Aceleradores de Pega

Os aceleradores de pega aumentam a taxa de hidratação do cimento, através do aumento do caráter iônico da fase aquosa, fazendo com que os principais componentes do cimento seco (C_2S , C_3S e C_3A) se hidratem e liberem o $Ca(OH)_2$ mais rapidamente, resultando, assim, numa rápida formação do CSH gel, que é responsável pela pega do cimento (NELSON, 1990). Sendo os mais utilizados, o cloreto de sódio e o cloreto de cálcio. Este último

apresenta efeitos colaterais como o aumento do calor de hidratação, aumento da viscosidade, desenvolvimento mais rápido da resistência à compressão, aumento do encolhimento da pasta e aumento da permeabilidade final do cimento com redução da resistência do cimento endurecido a sulfatos. O cloreto de sódio a 2% funciona como acelerador, entretanto, em concentrações maiores do que 6% apresenta o comportamento contrário, retardando a pasta (LIMA, 2006; NELSON, 1990).

3.4.2 – *Dispersante*

Os dispersantes reduzem a viscosidade aparente, o limite de escoamento e a força gel das pastas, aprimorando suas propriedades de fluxo. Favorecem a mistura da pasta, reduzem a fricção e permitem a confecção de pastas de elevada densidade. O dispersante mais usado na cimentação é o sulfonado. A adição de dispersantes pode produzir efeitos secundários indesejáveis, tais como: aumento da água livre e da decantação dos sólidos, tornando a pasta menos estável, assim como influencia no tempo de pega da mesma (FREITAS, 2008. LIMA, 2006).

3.4.3 – *Antiespumante*

No decorrer da mistura da pasta no campo, a densidade é o parâmetro para confirmar se os materiais estão na proporção definida no teste de laboratório. Se durante a mistura da pasta for agregado ar, estará se medindo a densidade do sistema cimento, água, ar. Como o ar é compressível, ao atingir o fundo do poço, a densidade real será maior que a medida na superfície, o que pode levar a resultados indesejáveis. O antiespumante produz uma alteração na tensão superficial e modifica a dispersibilidade dos aditivos que poderiam estabilizar a espuma. (FREITAS, 2006).

3.4.4 – *Retardadores de Pega*

Os aditivos retardadores são empregados para retardar o tempo de pega das pastas de cimento de modo que permita uma maior segurança durante uma operação de bombeio, especialmente em poços cujas temperaturas são elevadas. São usados como retardadores de pega: celuloses, lignossulfatos e derivados de açúcar. Estes aditivos inibem a precipitação do hidróxido de cálcio formando uma camada protetora para os grãos não hidratados, ou

formando uma camada protetora para os grãos não hidratados, prevenindo o contato com a água (FREITAS, 2011; LIMA, 2006; NELSON, 1990).

3.4.5 – Controladores de Filtrado

Os controladores de filtrado diminuem a desidratação prematura da pasta, reduzindo a permeabilidade do reboco de cimento criado e/ou aumentam a viscosidade do filtrado (LIMA, 2006).

3.4.6 – Estendedores

Os estendedores são utilizados para diminuir a densidade ou aumentar o rendimento da pasta. Basicamente são divididos em três categorias: estendedores de água (permitem adição de excesso de água), materiais de baixa densidade e estendedores gasosos (LIMA, 2006).

Seu uso é permitido em profundidades mais altas por causar menor pressão hidrostática. As argilas e outros agentes viscosificantes permitem a adição de água, mantendo a homogeneidade da pasta evitando a separação de água, tendo como mecanismo de ação absorção de água. A bentonita é a argila mais usada como estendedor para água doce, e a atapulgita para água salgada (SANTOS JUNIOR, 2006).

3.4.7 – Adensantes

Os adensantes possuem o efeito contrário aos “estendedores”, são materiais que ao serem adicionados às pastas aumentam sua massa específica, ou seja, sua densidade (ROCHA, 2010).

3.5 – Materiais Pozolânicos

A pozolana é um material natural ou artificial que contém sílica em forma reativa. Segundo a NBR 12653/1992, a exemplo da definição dada pela American Society for Testing and Materials (ASTM), em sua norma C 125-03, pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si sós, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes. Com isso, os

materiais pozolânicos reagindo com o hidróxido de cálcio formam componentes com propriedades cimentantes.

A reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio, tem como principal produto o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), podendo haver também a formação de aluminatos de cálcio hidratados (NETTO, 2006; CABRAL, 2011).

3.5.1 – Reação Pozolânica

De acordo com MEHTA (1987), exceto para zeólitas, que desenvolvem suas propriedades cimentícias com a cal por mecanismo de troca e base, a reação pozolânica ocorre devido à reação entre a cal (básica) e os óxidos (ácidos) da pozolana, que são os maiores responsáveis pela melhoria nas características técnicas do concreto. A principal reação pozolânica envolve a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), similar ao produzido pela hidratação dos silicatos de cálcio do cimento Portland, como o C_3S . As reações podem ser descritas como:



Onde: C = CaO, S = SiO₂, H = H₂O

3.6 – Metacaulim

O metacaulim é um material pozolânico, cuja rede atômica apresenta pouca ou nenhuma organização cristalina, sendo um material preponderantemente amorfo. Na presença do clínquer de cimento Portland, o metacaulim leva à formação de outros compostos mais estáveis e mais resistentes química e mecanicamente. Quanto maior for sua qualidade e finura, maior será seu efeito pozolânico, todavia as características dos outros componentes da mistura, especialmente do cimento Portland, também tem grande influência na eficácia do metacaulim (ROCHA, 2005).

A classificação do metacaulim se dá em função da sua reatividade como sendo, baixa, média e alta resistividade. Segundo (ROCHA, 2005), na falta de uma norma específica, em

geral o Metacaulim de Alta Reatividade se enquadra nas especificações exigidas pelas normas de materiais pozolânicos, como é o caso da AASHTO M295 (“American Association of State Highway and Transportation Officials”), da ASTM C618 e da norma brasileira NBR12653.

O beneficiamento do caulim produz diversos subprodutos ricos em sílica. O metacaulim é uma pozolana de alta reatividade originada da calcinação entre 700 °C e 800°C do caulim. O metacaulim, tanto o comum quanto o de alta reatividade, provem de certos tipos de argilas, sendo deste modo classificado, segundo a NBR 12653 (1992), como uma pozolana do tipo N. É uma pozolana constituída basicamente por compostos a base de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) em fase amorfa (vítrea), que reagem com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente nas pastas de cimento, formando compostos quimicamente estáveis e mecanicamente mais resistentes. O metacaulim de alta reatividade se posiciona entre as partículas de cimento preenchendo os vazios (ação microfiller), proporcionando uma matriz densa e homogênea, com reduzido volume de vazios, melhorando as propriedades mecânicas, de durabilidade e resultarem numa redução ou até mesmo na eliminação da segregação da pasta de cimento. Além deste efeito, a pozolana age como ponto de nucleação para os produtos de hidratação, resultando no refinamento da estrutura dos poros e dos produtos de hidratação do cimento devido às reações químicas e físicas (GARCIA, 2007).

Mas, sabe-se que o Metacaulim de Alta Reatividade ultrapassa todas as especificações físico-químicas exigidas por estas normas. A Tabela 4 procura resumir os principais parâmetros de caracterização físico-química do Metacaulim de Alta Reatividade, como uma tentativa de classificá-lo pelo nível de efeito pozolânico com o cimento Portland.

Tabela 4 – Classificação de Metacaulim de Baixa, Média e Alta Reatividade.

Parâmetros	Unidade	Nível de reatividade do Metacaulim		
		Baixa	Média	Alta
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	%	>70	>80	>90
Fe_2O_3	%	-	-	<5
Na_2O solúvel	%	<0,1	<0,1	<0,1
K_2O solúvel	%	<0,5	<0,5	<0,1
TiO_2	%	<1,5	<1,5	<1,5
MgO	%	<1,0	<1,0	<1,0
CaO	%	<1,0	<1,0	<1,0
Outros compostos	%	<0,5	<0,5	<0,1
Perda ao fogo	%	<10,0	<7,0	<4,0
Relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$		-	-	0,70 a 0,90
Atividade pozolânica com cal	MPa	>6,0	>10,0	>14,0
Atividade pozolânica com cimento Portland	%	>75	>85	>90

FONTE: ROCHA, 2005.

4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No presente trabalho foi utilizado o cimento especial para poços de petróleo, batelada 114 (Batelada corresponde a 1000 toneladas de cimento fabricadas pelo mesmo produtor, em uma mesma unidade e armazenamento no mesmo silo. Corresponde a um conjunto de lotes.) fabricado pela Cimesa em Laranjeiras/SE, sendo fornecido pela Petrobras em Mossoró/RN. A definição e as especificações desse tipo de cimento estão descritos na norma (ABNT, 2006).

As pastas de cimento estudadas foram elaboradas para serem utilizadas na cimentação primária, ou seja, para revestimento de um poço terrestre com BHST = 117,86 °F, BHCT = 88 °F e gradiente geotérmico GG = 2,3° F/ft, correspondendo em média a uma cimentação na profundidade de 500 m. Para a realização dos testes foram formuladas pastas de cimento com base em cálculos realizados por planilha eletrônica e apresentados na Tabela 5. Preparou-se um volume de pasta de 600 mL. Este volume bem como o seu preparo representa em escala reduzida o processo realizado no campo. No caso da adição de 10%, 20%, 30% e 40% de metacaulim, no decorrer da formulação foi especificada a quantidade em porcentagem em peso do cimento (%BWOC).

Tabela 5 – Composição das Pastas Formuladas.

Aditivos	Volume específico	Concentração				
Cimento	0,0375	61,8 %	57,1 %	53,1 %	49,6 %	46,5 %
Metacaulim	0,0523	0,0 %	10,0 %	20,0 %	30,0 %	40,0 %
Água	0,1202	6,9065 gpc	7,2756 gpc	7,6447 gpc	8,0137 gpc	8,3828 gpc
Anti - espumante	0,1223	0,020 gpc	0,020 gpc	0,020 gpc	0,020 gpc	0,020 gpc
Dispersante	0,1130	0,045 gpc	0,045 gpc	0,045 gpc	0,045 gpc	0,045 gpc
FAC ⁽¹⁾		61,32	64,59	67,87	71,15	74,42

(1) Fator água – cimento

4.1 – Ensaios Tecnológicos API

4.1.1 – Mistura das Pastas

A mistura dos componentes das pastas foi realizada em um misturador Chandler modelo 30-60. Uma vez pronta a água de mistura (água e aditivos), adicionou-se o cimento, através de um funil de colo curto. A adição foi feita sob uma taxa uniforme a uma velocidade de 4000 rpm \pm 200 rpm, durante 15 segundos. Ininterruptamente, agitou-se a pasta por 35 segundos a uma velocidade de 12000 rpm \pm 500 rpm (NBR 9831, 2006).

4.1.2 – Densidade das Pastas

A densidade das pastas pode ser medida em dois tipos de balanças: a comum, mais conhecida como balança de lama, e a balança pressurizada. Neste ensaio utilizou-se apenas a balança pressurizada, cujo ensaio consistiu em preencher o volume da balança com a pasta de

cimento. A balança foi apoiada em um suporte procurando equilibrá-la deslocando um contrapeso posicionado na extremidade oposta ao copo onde o cimento é posto, até que visualmente o nível estivesse centralizado. A balança pressurizada da marca Halliburton Services, determinou o peso real da pasta de cimento, onde a quantidade de ar aprisionada foi desprezível.

4.1.3 – Homogeneização das Pastas Formuladas

Logo após a mistura das pastas, realizou-se a homogeneização das mesmas, em uma célula de um consistômetro atmosférico Chandler modelo 1200. As pastas foram vertidas para o interior da célula do consistômetro e homogeneizadas por 20 minutos a 150 rpm \pm 15 rpm (NBR 9831, 2006). A temperatura utilizada durante a homogeneização das pastas foi de 31 °C, para realizar a reologia da mesma.

4.1.4 – Reologia das Pastas Formuladas

A determinação das propriedades reológicas das pastas formuladas foi efetuada de acordo com o procedimento padronizado pela API, de forma a gerar resultados reprodutíveis para a indústria do petróleo. As leituras obtidas no viscosímetro rotacional são aplicadas ao modelo de um fluido que represente melhor o modelo, geralmente, de potência ou modelo de Bingham. O equipamento utilizado para realizar as medidas reológicas foi o viscosímetro Chandler modelo 3500.

Depois de misturada e homogeneizada (NBR 9831, 2006), as pastas foram vertidas em copo térmico e cisalhadas em viscosímetro aplicando-se várias taxas de cisalhamento. As leituras foram realizadas aplicando-se taxas de cisalhamento ascendentes e descendentes a intervalos de 10 segundos, mantendo-se a temperatura constante até o final do ensaio. As taxas empregadas foram 3, 6, 10, 20, 60, 100, 200 e 300 rpm.

Após a leitura de 3 rpm, aumentou-se a velocidade do rotor para 300 rpm, mantendo-a por 1 minuto. Em seguida, o motor é desligado e após 10 segundos, o mesmo foi novamente ligado acionado a 3 rpm, registrando-se a deflexão máxima observada (Gel inicial – G_i). Desligou-se mais uma vez o motor por 10 minutos e, ao final deste tempo, o motor foi ligado, registrando-se a deflexão máxima observada (Gel final – G_f). As forças géis são parâmetros

que determinam o regime de escoamento que influenciarão nas pressões requeridas pelas bombas nas operações de cimentação.

Para caracterizar o comportamento de fluxo da pasta de cimento em qualquer geometria, deve ser selecionado um modelo que melhor represente os dados. Para fazer isto, os dados obtidos (velocidades angulares e leituras de torque) foram convertidos a taxas e tensões de cisalhamento, respectivamente. Nas equações de comportamento de fluxo considera-se que o fluido seja homogêneo, o deslizamento na parede seja negligenciável, o fluido exiba comportamento independente do tempo e que o regime de fluxo seja laminar.

Ao final, determinaram-se os seguintes parâmetros: limite de escoamento (LE) e viscosidade plástica (VP), aplicando-se o modelo matemático de Bingham, o qual relaciona estes dois parâmetros, de acordo com a equação (1).

$$\tau = LE + VP \cdot \gamma \quad (1)$$

Onde:

τ é a tensão de cisalhamento gerada pela resistência ao escoamento do fluido;

LE é a tensão mínima a ser atingida para que o fluido inicie o escoamento. Este é o coeficiente linear na Equação 1;

VP é a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento;

γ representa a diferença de velocidade entre as camadas do fluido. Seu valor é igual a zero enquanto a $\gamma \leq LE$.

4.1.5 – Resistência à Compressão

Este ensaio foi preparado de acordo com o item 4.1, vertendo a pasta em três moldes plásticos de forma cúbica de 50 mm de aresta, para cada formulação, e fechado. Em seguida, foram levados à cura, à temperatura de 117,86 °F (47,7 °C) e a pressão atmosférica, em um Banho Termostático Nova Ética Modelo 500/3DE com água, que possui dimensões adequadas à imersão completa dos moldes e também um sistema de circulação realizado por um agitador (NBR 9825, 1993).

A cura foi realizada em 28 dias de imersão. Os moldes foram removidos do banho, após o tempo específico de cura, e desmoldados. Depois foram enxutos com papel absorvente e suas dimensões foram medidas com um paquímetro para avaliar possíveis rebaixamentos, não ultrapassando cinco minutos nessa etapa. A ruptura dos mesmos foi realizada em uma Máquina Universal de Ensaio Shimadzu Autograph Modelo AG-I, controlada pelo programa TRAPEZIUM 2.

Os ensaios de resistência à compressão foram feitos em temperatura ambiente, utilizando-se uma velocidade de carregamento de 17,9 KN/min.

4.1.6 – Permeabilidade

Antes da cura, a pasta de cimento e os moldes foram preparados de acordo com os seguintes procedimentos. Engraxaram-se as superfícies metálicas. Em seguida, os moldes foram colocados em uma superfície plana. A pasta de cimento preparada foi vertida para os moldes específicos, agitando-se com o auxílio de um bastão de vidro, realizando movimentos circulares por 25 vezes, nivelando-a no molde com uma espátula. Logo após, colocou-se cuidadosamente uma placa metálica com ranhura na parte superior do molde, evitando a presença de bolhas de ar retidas na amostra, submetendo-a ao processo de cura imergindo imediatamente o molde em banho mantido à temperatura de cura por 28 dias. Por fim, os corpos foram colocados na estufa por 24 horas para retirar a umidade e foram realizados os testes de permeabilidade.

4.2 – Caracterização das Pastas Formuladas

4.2.1 – Difração de Raios X

As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo XRD-7000. Esta técnica foi utilizada para avaliar as fases cristalinas que compõem as pastas de cimento, bem como a possível influência da adição do metacaulim nas fases de hidratação das pastas.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Densidade das Pastas

No teste de balança, a densidade apresentou ótimo resultado conforme o desejado na formulação da pasta, 14,4 lb/gal em balança de lama e 14,5 lb/gal em uma balança pressurizada onde a presença de bolhas foi desprezível.

5.2 – Propriedades Reológicas

Na Figura 2 verifica-se que com o aumento da concentração do metacaulim nas pastas de cimento ocorre o aumento tanto na viscosidade plástica quanto no limite de escoamento. Isso pode ocorrer pelo fato do metacaulim ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) possuir em sua composição a alumina (Al_2O_3), proporcionando uma maior formação de etringita como produto de hidratação, ou pelo fato do metacaulim ser um material cerâmico calcinado, quando em contato com a água, o mesmo sequestra a água de mistura, aumentando as propriedades reológicas. Observa-se ainda que não foi possível obter os resultados para viscosidade plástica e limite de escoamento para 40% de metacaulim, isso é justificado pelo fato da pasta apresentar alta reologia, tornando a pasta menos trabalhável.

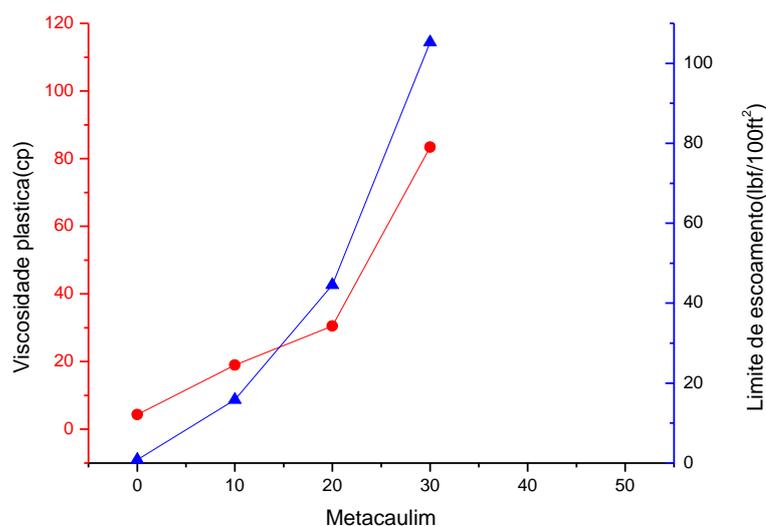


Figura 2 – Estudo Reológico da Pasta de Cimento.

5.3 – Permeabilidade e Resistência à Compressão

Na Figura 3, percebe-se uma diminuição da permeabilidade de acordo com o aumento de concentração de metacaulim nos sistemas de pastas. Já na Figura 4, ocorre um aumento de resistência mecânica com o aumento de concentração, os fatos se explicam devido à redução do volume dos poros. De acordo com MEHTA, P. & MONTEIRO 1994, essa redução pode ter ocorrido devido ao preenchimento dos vazios capilares (efeito filler) e ao efeito pozolânico desta adição na matriz de cimento aumentando o teor de C-S-H (silicato de cálcio hidratado) devido à reação ocorrida entre a portlandita (hidróxido de cálcio) e as partículas de metacaulim. Porém, observou-se que da concentração 0 para 10% de metacaulim não houve diminuição da permeabilidade, isso ocorreu devido à sedimentação das partículas do cimento, havendo formação de água livre, formando uma parte mais densa na parte inferior do corpo que adquiriu uma permeabilidade menor do que a matriz cimentícia com 10% de metacaulim que obteve um sistema estável sem sedimentação de partícula. Este fato se explica devido à pasta padrão obter uma resistência mecânica semelhante à matriz cimentícia com 10% de metacaulim.

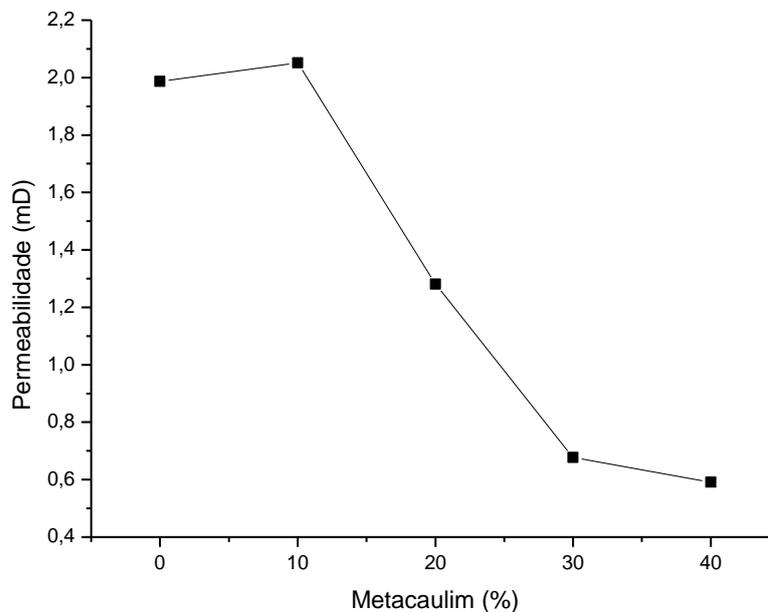


Figura 3 – Ensaio de Permeabilidade.

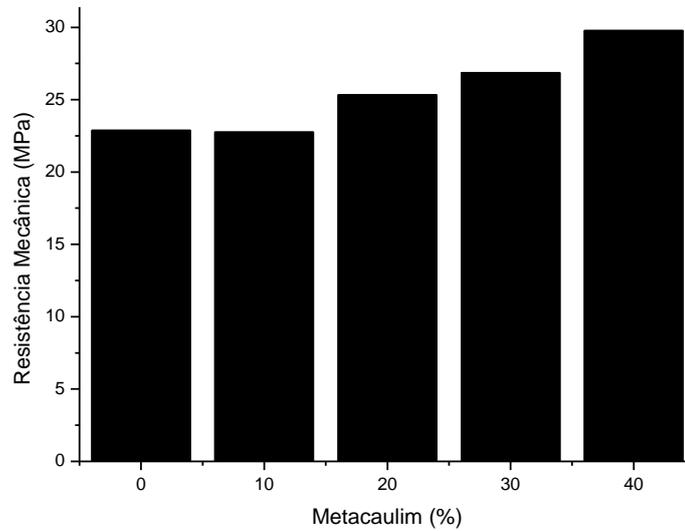


Figura 4 – Ensaio de Resistência à Compressão

5.4 – Difração de Raios-X

De acordo com a Figura 5, os resultados do DRX comprovam a reação pozolânica, pois com o aumento da concentração de metacaulim ocorre a diminuição dos picos de portlandita e aumento dos picos de C-S-H (silicato de cálcio hidratado).

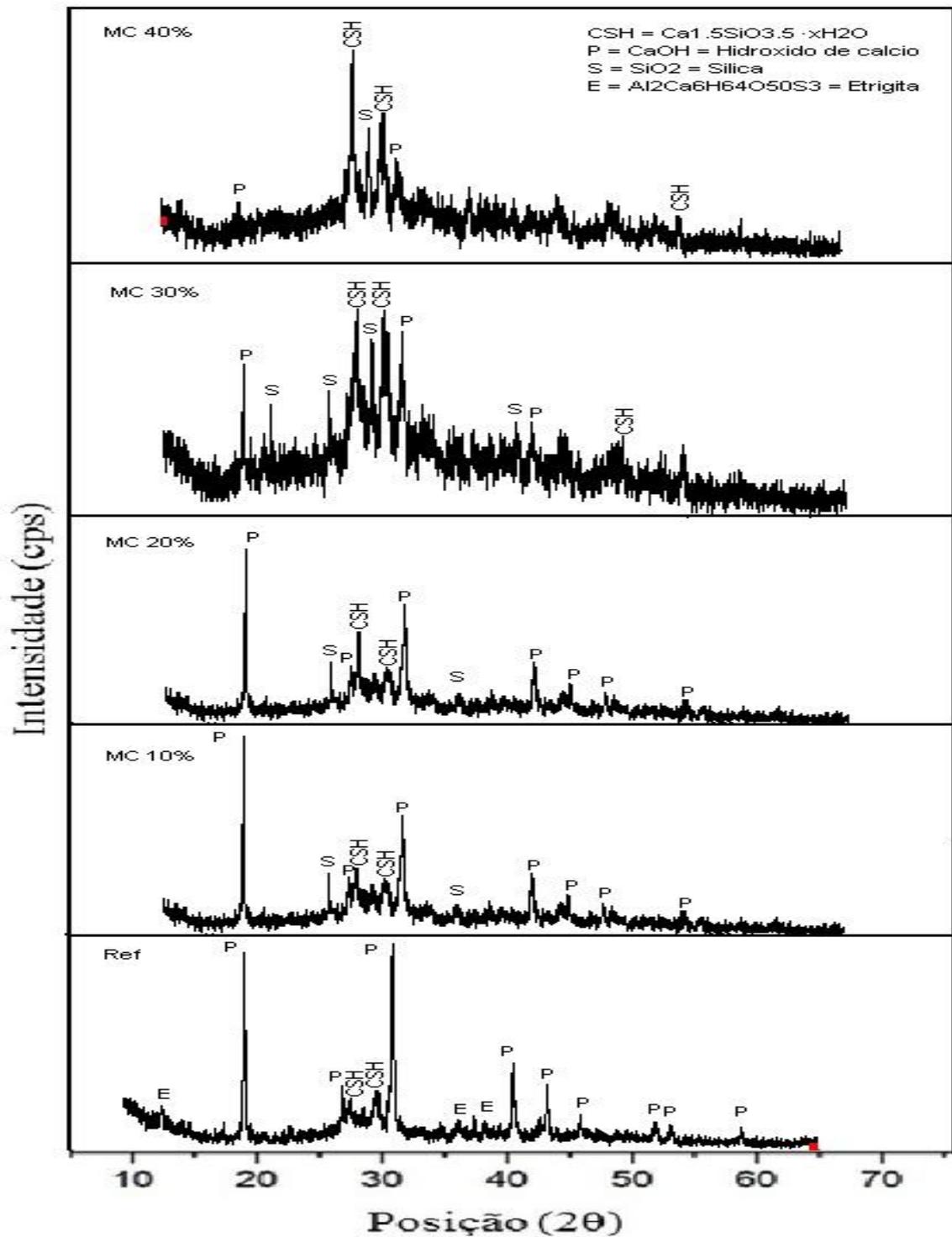


Figura 5 – Difratoograma de Raios-X

6 – CONCLUSÃO

- A utilização da fonte pozolânica, metacaulim, no cimento Portland apresenta inúmeros benefícios às propriedades da matriz cimentícia.
- Em relação à sua reologia, mantém as partículas do sistema em suspensão no estado fresco evitando a sedimentação, deixando o sistema mais estável, porém nas concentrações mais altas como as pastas com 40 % de metacaulim a reologia se torna muito alta tornando o sistema menos trabalhável.
- Já no estado endurecido, a adição do metacaulim apresenta bons resultados, diminuindo a permeabilidade e aumentando a resistência mecânica da pasta cimentícia.

7 – REFERÊNCIAS

ANJOS, M. A. S. **Adição do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados.** 2009. 171f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009;

BELÉM, F. A. T. **Desenvolvimento de pastas cimentantes utilizando cimentos Portland compostos para cimentação de poços petrolíferos.** 2010. 23f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010;

CABRAL, K. C. **Efeito da adição de cargas minerais leves na resistência mecânica de grautes para cimentação de poços offshore.** 2011. 136f. Tese. (Doutorado em Ciências e Engenharia de Petróleo). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011;

CRUZ, M. C. et al. Estudo da permeabilidade de pastas de cimento Portland contendo dispersão coloidal de sílica. In: Congresso de Iniciação Científica. 18., 2012. Natal. **Anais...** Natal, CIENTEC, 2012;

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

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

GARCÍA, M. I. **Adição de biopolímero em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo.** 2007. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Universidade Federal do Paraná, 2007;

GONÇALVES, J. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. **Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**. Vol. 6, n. 4, p. 83-94, out. / dez. 2006;

LIMA, F. M. **Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo com adição de plastificantes**. 2006. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006;

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

MEHTA, P. K. **Properties of blended cements made from Rice husk ash**. ACI Materials Journal, Detroit 1987;

NELSON, E. B. **Well Cementing**, Saint-Etienne: Schulumberger Education Services, 1990;

NETTO, R. M. **“Materiais Pozolânicos”**. 2006. 149f. Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006;

OLIVEIRA, V. C. C. **Análise de segurança em operações marítimas de exploração e produção de petróleo**. 2004. 23f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade de Campinas, 2004;

ROCHA, G. G. N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. 2005. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005;

ROCHA, J. M. S. **Estudo da migração de gases em pastas de cimento para uso em poços de petróleo**. 2010. 144f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010;

SANTOS JUNIOR, B. F. **Modificações Morfológicas e estruturais de pastas de cimento aditivadas com termofixos a base de epóxi para utilização em poços de petróleo.** 2006. 135f. Dissertação (Mestrado em física). Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, 2006;

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001.