

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

TÚLIO WAGNER BATISTA JACINTO

**ADIÇÃO DE SUPERPLASTIFICANTE E ANTI-SEGREGANTE
À BASE DE CMC EM PASTAS DE CIMENTO PARA POÇOS
DE PETRÓLEO**

NATAL-RN

2008

TÚLIO WAGNER BATISTA JACINTO

**ADIÇÃO DE SUPERPLASTIFICANTE E ANTI-SEGREGANTE
À BASE DE CMC EM PASTAS DE CIMENTO PARA POÇOS
DE PETRÓLEO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Polímeros e compósitos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dr. Dulce Maria Araújo Melo

Natal-RN

2008

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Jacinto, Túlio Wagner Batista.

Adição de superplastificante e anti-segregante à base de CMC em pastas de cimento para poços de petróleo / Túlio Wagner Batista Jacinto. – Natal, RN, 2008.

85 f.

Orientador: Antonio Eduardo Martinelli.

Co-orientador: Dulce Maria Araújo Melo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Cimento portland especial – Dissertação. 2. Superplastificante – Dissertação. 3. Anti-segregante – Dissertação. 4. Cimentização de poço de petróleo – Dissertação. 5. Carboxi metil celulose. I. Martinelli, Antonio Eduardo. II. Melo, Dulce Maria Araújo. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 691.542(043.3)

TÚLIO WAGNER BATISTA JACINTO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Banca examinadora:

Prof. PhD. Antonio Eduardo Martinelli
UFRN (Orientador)

Prof^a. Dr. Dulce Maria de Araújo Melo
UFRN (Co-orientadora)

Prof. Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo
UFRN (Examinador interno)

Prof. Dr. Ulisses Targino Bezerra
CEFET-PB (Examinador externo)

Aos meus pais, José Jacinto Filho e Maria
de Fátima Batista Jacinto.

AGRADECIMENTOS

A todos que perseguem um ideal, um sonho ou uma satisfação meramente contraditória ao real objetivo.

“O ser humano sempre deve ser tratado como dotado de um valor intrínseco, e não deve ser usado meramente como um meio para se conseguir uma outra coisa”

Kant.

Resumo

A pasta de cimento Portland é uma mistura de partículas sólidas de cimento dispersas em água. Tal sistema deve possuir fluidez suficiente para penetrar de forma eficiente em meio poroso, além de proporcionar controle na água perdida por filtrado na formação, garantindo o sucesso da operação de bombeio. Em determinados campos as condições geológicas das formações, bem como a profundidade das faces exploratórias do poço podem favorecer ao acréscimo de temperatura. Na construção civil os superplastificantes reduzem o fator água cimento das argamassas proporcionando aumento de propriedades como resistência mecânica e fluidez, já o anti-segregante proporciona uma melhor trabalhabilidade das argamassas. Sistemas com a adição de dispersantes e anti-segregante utilizados convencionalmente em cimento Portland CII-Z-32 RS foram analisados em pastas de cimento Portland Especial, utilizadas para operações de *squeeze* e cimentação em poços petrolíferos, com ênfase em três aspectos: fluidez, perda do volume de filtrado e efeito sinérgico. Os parâmetros analisados foram estudados por meio de ensaios de desempenho nas temperaturas de 27°C e 56°C, seguindo as recomendações práticas da norma API RP 10B. Para o estudo foram selecionados materiais com caráter dispersante como superplastificantes, e preparadas pastas com concentrações variando de 2,60 Kgf/m³ (0,02 gal/pé³) a 5,82 Kgf/m³ (0,045 gal/pé³) em peso de cimento, com densidade constante de 1,89 g/cm³ (15,8 lb/gal). Para o controle da água perdida por filtração foi utilizado um agente anti-segregante a base de CMC com concentrações variando de 0,30 % a 0,60 % em peso de cimento. Os resultados mostraram que a adição do anti-segregante em concentrações acima de 0,55 % em peso de cimento resultou no aumento da viscosidade das pastas nas temperaturas avaliadas. Foi verificado que o aumento da temperatura dos testes provocou uma redução no desempenho do anti-segregante. Nas concentrações de 5,20 kgf/m³ (0,040 gal/pé³) e 5,82 Kgf/m³ (0,045 gal/pé³) observou-se um melhor desempenho das propriedades avaliadas no sistema proposto. Na temperatura ambiente foi verificado instabilidade nas leituras de reologia para todas as concentrações do anti-segregante. Foi verificado que o aumento da concentração de anti-segregante é limitada as concentrações superior a 0,55 % em peso de cimento nas temperaturas analisadas. O uso do sistema contendo superplastificante, aliado ao anti-segregante promoveu um bom desempenho face às propriedades reológicas e de controle de filtrado das pastas. A função principal do anti-segregante foi otimizada com o aumento da concentração do superplastificante, a temperaturas acima da ambiente. Porém o aumento da concentração do agente dispersante nas pastas de cimento pode provocar o retardamento das pastas em temperaturas próximas da ambiente. O estudo do comportamento sistêmico dos aditivos resultou na obtenção de pastas de cimento, que podem ser otimizadas face estudos de outras propriedades intrínsecas a sua utilização nas operações em campos petrolíferos.

Palavras-Chave: Cimento Portland Especial; Superplastificante; Anti-segregante, Cimentação de Poço de Petróleo, Carboxi Metil Celulose.

Abstract

Oilwell cementing materials consist of slurries of Special class Portland cement dispersed in water. Admixtures can be used to provide the necessary fluidity, so the material can be efficiently pumped down as well as penetrate porous rocks with controlled filter loss. Construction admixtures can be used to modify the properties of oil well cements provided they can withstand and hold their properties at the higher than ambient temperatures usually encountered in oil fields. In civil construction, superplasticizer play the role of dispersants that reduce the factor of water cement improve mechanical properties and fluidity of the cement, whereas anti-segregation agents improve the workability of the slurry. In the present study, oilwell cement slurries were produced adding both a dispersant and an anti-segregation agent conventionally used in Portland CII-Z-32 RS cement aiming at materials for primary cementing and squeeze operations. Three basic aspects were evaluated: fluidity, filter loss and the synergetic effect of the admixtures at two temperatures, i.e., 27°C and 56°C, following API RP 10B practical recommendations. The slurries were prepared using admixture concentrations varying from 2.60 Kg/m³ (0.02 gal/ft³) to 5.82 Kg/m³ (0.045 gal/ft³) BWOC. The density of the slurries was set to 1.89 g/cm³ (15.8 lb/gal). 0.30 to 0.60% BWOC of a CMC-based anti-segregation agent was added to the cement to control the filter loss. The results showed that the addition of anti-segregation at concentrations above 0.55% by weight of cement resulted in the increased viscosity of the slurries in temperatures evaluated. The increasing the temperature of the tests led to a reduction in the performance of anti-segregation. At concentrations of 5.20 kgf/m³ (0,040 gal/ft³) and 5.82 Kg/m³ (0,045 gal/ft³) observed a better performance of the properties evaluated in the proposed system. At low temperature was observed instability in the readings of rheology for all concentrations of anti-segregation. Contents that increasing the concentration of anti-segregation is limited concentrations greater than 0.55 % BWOC of the CMC in temperature analyzed. The use of the system with CMC promoted a good performance against the properties evaluated. The principal function of anti-segregante was optimized with increasing concentration of superplasticizer, at temperatures above the 27°C. The study of the behaviour of systemic additives, resulting in slurries of cement, which can be optimized face studies of other intrinsic properties in oil fields.

Keywords: Special class Portland cement; Superplasticizer; Anti-Segregation Agent; Oilwell cementing; CMC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Análise econômica na perfuração de poço de petróleo	20
Figura 2 - Análise quantitativa na cimentação de um poço exploratório	20
Figura 3 - Consumo e produção de cimento no Brasil	21
Figura 4 - Interpolação das curvas de temperatura de circulação para operações de cimentação em função da profundidade e do gradiente geotérmico (CAMPOS, 2002).....	28
Figura 5 - Interpolação das curvas de temperatura de circulação para operações de cimentação em função da profundidade e do gradiente geotérmico (CAMPOS, 2002).....	28
Figura 6 - Interpolação das curvas de temperatura de circulação para operações de compressão de cimento em função da profundidade e do gradiente geotérmico (CAMPOS, 2002).....	29
Figura 7 - Flocculação das partículas de cimento.....	40
Figura 8 - Monômero de um policarboxilato.....	41
Figura 9 - Adsorção do aditivo pela partícula de cimento.....	41
Figura 10 - Defloculação das partículas de cimento pela ação das moléculas do aditivo.....	42
Figura 11 - Estrutura da hidroxietilcelulose.....	43
Figura 12 - Mecanismo de solubilização do polieletrólito em meio aquoso.....	45
Figura 13 - Formação do estado gel.....	49
Figura 14 - Comportamento reológico de um fluido tixotrópico.....	49
Figura 15 - Fluxograma da metodologia utilizada.....	59
Figura 16 - Viscosidade plástica do sistema policarboxilato e anti-segureante a 27°C (80°F).....	62
Figura 17 - Viscosidade plástica do sistema policarboxilato e anti-segureante a 41,7°C (107°F).....	63
Figura 18 - Viscosidade plástica do sistema policarboxilato e anti-segureante a 56,1°C (133°F).....	63
Figura 19 - Limite de escoamento do sistema policarboxilato e anti-segureante a 27°C (80°F).....	65

Figura 20 - Limite de escoamento do sistema policarboxilato e anti-segregante a 41,7°C (107°F).....	65
Figura 21 - Limite de escoamento do sistema policarboxilato e anti-segregante a 56,1°C (133°F).....	66
Figura 22 - Gel inicial em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 27°C (80°F).....	67
Figura 23 - Gel inicial em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 41,7°C (107°F).....	67
Figura 24 - Gel inicial em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 56,1°C (133°F).....	68
Figura 25 - Gel final em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 27°C (80°F).....	69
Figura 26 - Gel final em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 41,7°C (107°F).....	69
Figura 27 - Gel final em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 56,1°C (133°F).....	70
Figura 28 - Volume de filtrado em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 27°C (80°F).....	71
Figura 29 - Volume de filtrado em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 41,7°C (107°F).....	72
Figura 30 - Volume de filtrado em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 56,1°C (133°F).....	72
Figura 31 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando 5,20 l/m ³ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de 27°C (80°F)	74
Figura 32 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando 5,20 l/m ³ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de 41,7°C (107°F)	74
Figura 33 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando 5,20 l/m ³ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de 56,1°C (133°F)	75
Figura 34 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando 5,82 l/m ³ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de 27°C (80°F)	75
Figura 35 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando 5,82 l/m ³ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de 41,7°C (107°F)	76
Figura 36 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando 5,82 l/m ³ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de 56,1°C (133°F)	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1a - Configuração inicial para um projeto de pasta de cimento.....	25
Tabela 1b - Configuração inicial para um projeto de pasta de cimento.....	26
Tabela 2 - Operações com cimento em poços exploratórios e de produção.	30
Tabela 3 - Equivalência entre cimentos americanos e brasileiros.....	32
Tabela 4 - Componentes básicos e propriedades dos cimentos API/ASTM.	34
Tabela 5 - Composição química dos cimentos API.	35
Tabela 6 - Valores de referência para G_i , G_f , VP e LE de uma pasta de cimento G.	51
Tabela 7 - Ensaio físico e especificação para os materiais utilizados.	54
Tabela 8 - Composição das pastas preparadas com policarboxilato e anti-segregante.	57
Tabela 9 - Resumo dos ensaios e equipamentos utilizados.	60
Tabela 10 - Correlação das propriedades das pastas aditivadas com anti-segregante.	78

LISTA DE SIMBOLOS

μ	Constante de proporcionalidade
γ	Taxa de cisalhamento
τ	Tensão de cisalhamento
τ_0	Limite de escoamento real
τ_L	Limite de escoamento
μ_p	Viscosidade plástica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society of Testing and Materials
BWOC	Percentual em peso de cimento
BHCT	Temperatura de circulação de poço
BHST	Temperatura estática de fundo de poço
CIMESA	Cimento Sergipe S/A.
CMC	Carboxi Metil Celulose
cm	Centímetro
cP	Centi Poise
CP	Cimento Portland
CPP	Cimento Portland para poços de petróleo
CSH	Silicato de cálcio hidratado
E&P	Exploração e produção de petróleo
ft	pé
g	Gramma
G	Tipo de classe de cimento Portland
gal	Galão
G_f	Gel final
G_i	Gel inicial
GG	Gradiente geotérmico
l	Litro
LE	Limite de escoamento

min	Minuto
mm	Milímetro
NBR	Norma Brasileira Registrada
°C	Grau Celsius
°F	Grau Fahrenheit
Pa	Pascal
PC	Polícarboxilatos ou polimetacrilatos
pH	Potencial hidrogeniônico
rpm	Rotação por minuto
Schedule	Rampa de aquecimento
RS	Resistência a sulfatos
s	Segundo
t	Tempo
VP	Viscosidade plástica
Z	Pozolana

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	16
1.1 ANALISE ECONÔMICA.....	18
1.2. OBJETIVO GERAL	21
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 PROJETO DE PASTA DE CIMENTO	23
2.1.1 Operações com cimento	29
2.2 CIMENTO PORTLAND	31
2.2.1 Composição dos cimentos API e classificação	32
2.3 ADITIVOS PARA CIMENTAÇÃO	36
2.3.1 Dispersantes	39
2.3.2 Superplastificantes	40
2.3.3 Água livre e controladores de filtrado	43
2.3.4 Anti-segregante.....	44
2.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	46
2.4.1 Viscosidade e tipos de fluidos	47
2.4.2 Propriedades reológicas em pastas de cimento.....	50
2.5 DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE FILTRADO	51
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 METODOLOGIA	53
3.2 VARIÁVEIS INDEPENDENTES E DEPENDENTES	55
3.3 CÁLCULO DE PASTA	56
3.4 PREPARAÇÃO DAS PASTAS	57
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Comportamento das propriedades	61
4.1.1 Viscosidade plástica	61
4.1.2 Limite de escoamento.....	64
4.1.3 Gel inicial	66
4.1.4 Gel final.....	68
4.1.5 Volume de filtrado.....	70

4.2 CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES AVALIADAS.....	73
5 - CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS	81

Capítulo 1

1 – INTRODUÇÃO

A cimentação, primária ou corretiva (*squeeze*) de poços de petróleo tem por funções básicas garantir a estabilidade mecânica e o isolamento zonal de um poço perfurado tanto em sua fase exploratória como na de desenvolvimento ou produção. Em particular, para poços localizados na região Nordeste, o material de base utilizado na preparação das pastas é o cimento Portland classe Especial, fabricado por empresa localizada no estado de Sergipe. As pastas de cimento empregadas em poços de petróleo são formuladas para atender a características físico-químicas, reológicas e mecânicas adequadas a seu bombeamento, processo de pega e uso em serviço. Na grande maioria dos casos, aditivos químicos são adicionados ao cimento Portland a fim de adequar as propriedades de uma pasta ao *Schedule* e às particularidades de cada poço. Atualmente, existe uma grande variedade de aditivos, líquidos e sólidos, desenvolvidos e fornecidos exclusivamente por companhias de serviço. Alternativamente, o setor de aditivos aplicados ao cimento Portland CII-Z-32 RS, amplamente utilizado na construção civil, tem apresentado destacado desenvolvimento nos últimos anos. Produtos como plastificantes e superplastificantes proporcionam maior fluidez e ação dispersante ao cimento, resultando em uma redução do fator água cimento. Esta última característica é particularmente importante para cimentos aplicados a poços de petróleo. Uma série de polímeros, naturais ou sintéticos, à base de celulose, também disponíveis para o cimento Portland CII-Z-32 RS, apresenta potencial como redutores de filtrado. Contudo, a disponibilização desses produtos, ou versões modificadas dos mesmos, para uso na formulação de pastas para poços de petróleo requer um estudo de sua ação, isolada e sistêmica, na modificação das propriedades do cimento Portland classe Especial. Para garantir que uma formulação de pasta atenda os requisitos exigidos para seu desempenho em poço, o *American Petroleum Institute* recomenda um conjunto de práticas laboratoriais de especificação, SPEC 10B, que normaliza tanto a preparação das pastas quanto sua

caracterização. Os testes necessários incluem a determinação do peso específico, tempo de pega, tempo de bombeamento, volume de água livre, perda de volume de filtrado, estabilidade, resistência à compressão e perfil reológico da pasta, este último extremamente importante nas composições dos sistemas, uma vez que propriedades como perda de carga por atrito, pressão de fratura e pressão de poro limitam a bombeabilidade de qualquer composição para o anular do poço.

Embora a busca por materiais alternativos para a cimentação de poços de petróleo seja uma atividade em pleno desenvolvimento, o cimento Portland ainda é o material de base utilizado pelas companhias de cimentação de poços. Das classes de cimento Portland recomendadas para esta finalidade, as mais utilizadas para a formulação de pastas para cimentação de poços são o CPP-Classe G e CPP-Classe Especial, esse último tem importância ímpar para a região Nordeste por ser produzido no Estado de Sergipe, o que reduz o custo associado a logística de transporte do cimento classe G, produzido no Estado do Rio de Janeiro. A ampla utilização do cimento Portland permitiu adquirir-se o conhecimento e a experiência de campo necessária ao desenvolvimento de aditivos químicos que possibilitam sua plena adequação às mais variadas condições de poço, incluindo parâmetros reológicos (limite de escoamento, viscosidade plástica e força gel), tempo de bombeamento, volume de água livre, controle do volume de filtrado e resistência à compressão. Em operações convencionais de cimentação primária ou de *squeeze*, normalmente utilizam-se quatro tipos de aditivos, a saber, dispersantes, controladores de filtrado, anti-espumantes e retardadores de pega de cimento. Cada um possui função distinta na pasta de cimento formando um sistema complexo onde juntos otimizam e ajustam as propriedades da pasta a diferentes condições de poço. Juntamente com esses aditivos, o dispersante e o controlador de volume de filtrado possuem papel fundamental, pois a eles são atribuídos a função de reduzir a viscosidade da pasta e garantir o controle da perda de fluido para o interior de pequenas aberturas na formação.

Novas tecnologias em produtos químicos e a modernização dos procedimentos de análise e durabilidade de concretos têm estabelecido novos padrões tecnológicos para o setor da construção civil, resultando na utilização de aditivos químicos, otimizando as propriedades de seus materiais construtivos, incluindo aumento de plasticidade e resistência mecânica, além da redução considerável do fator água-cimento, reduzindo custos e proporcionando ampla

empregabilidade de materiais cimentantes. Os aditivos são, em geral, empregados como plastificantes e redutores de água, retardando levemente o início de pega. A redução de água, proporcionada aos concretos com o uso de aditivos, aumenta a resistência à compressão e à flexão, ao mesmo tempo em que reduz a ocorrência de trincas e poros (VEDACIT, 2002). Esses aditivos podem ser associados a outros materiais, tais como hidroxietilcelulose, naftalenos, melaninas e aceleradores sem alterar suas propriedades químicas. A maioria destes aditivos consiste em polímeros orgânicos complexos compatíveis com os aditivos existentes a base de sal, polinafataleno, sulfato de sódio, poliaquiloamidas e policrilamidas, entre outros. Como resultado, obtêm-se cimentos com desempenho superior às pastas não-aditivadas (VEDACIT, 2002). A otimização das propriedades desses sistemas para aplicação na construção civil vem ganhando destaque nas últimas décadas. Produtos como plastificantes e superplastificantes proporcionam, ainda, maior fluidez e coesão dos grãos de cimento, além de melhorar a dispersão em relação às pastas sem aditivos. Maiores resistências à compressão inicial e melhor impermeabilidade são normalmente obtidas. Os anti-segregantes empregados atualmente em condições marítimas evitam a segregação dos precipitados hidratados do cimento, aumentando a viscosidade da fase líquida nas argamassas. Em pastas de cimento destinadas à cimentação de poços, a maior fluidez resultante do mecanismo de atuação dos superplastificantes pode ser comparada à ação dos dispersantes normalmente empregados por companhias de serviço, bem como o mecanismo de atuação dos controladores de filtrado frente aos anti-segregantes.

1.1 Análise econômica

Os materiais constituintes das argamassas de cimento são, em sua grande maioria, fabricados para atender a um mercado em plena expansão, assim os volumes utilizados no setor da construção civil superam em escala produtiva os utilizados na indústria do petróleo. Este último dependente de estratégias exploratórias e desenvolvimento de técnicas específicas para utilização em

diferentes condições, seja em terra ou em mar. Além disso, os setores de prestação de serviços e tecnologia agregam valores às técnicas e ferramentas especiais utilizadas no setor de E&P.

No desenvolvimento da atividade de exploração, desenvolvimento e produção de hidrocarbonetos as variáveis de controle operacional, seja na utilização de matérias ou técnicas, são limitadas a faixas de tolerância mínima tornando o emprego de materiais e técnicas restrito a uma pequena parcela de empresas que oferecem serviços específicos de demanda reduzida, quando comparada a indústria da construção civil, mas que agregam valores, devido ao incremento tecnológico da atividade.

Na cimentação de poços de petróleo, o emprego dos materiais constituintes das pastas de cimento, seja o cimento ou aditivos, são fornecidos, em sua grande maioria, por empresas multinacionais. Estas fornecem materiais classificados, especificados e normalizados por procedimentos e normas internacionais.

Em uma análise detalhada, conforme ilustrado nas Figuras 1 e 2, observa-se que o valor correspondente às operações de cimentação no custo total de um poço exploratório, assim como a porcentagem de material, compreende uma parcela mínima, quando comparada aos volumes comercializados nas atividades da construção civil. O peso do cimento em uma obra civil pode chegar a 9 % do custo total do empreendimento (Teixeira, 2004). Esta distorção comparativa entre os volumes comercializados nas duas atividades permite que produtos como plastificantes, superplastificantes e anti-segregantes utilizados na construção civil sejam incorporados a atividade de E&P a valores inferiores aos produtos de função química semelhante, utilizados nas cimentações de poços de petróleo.

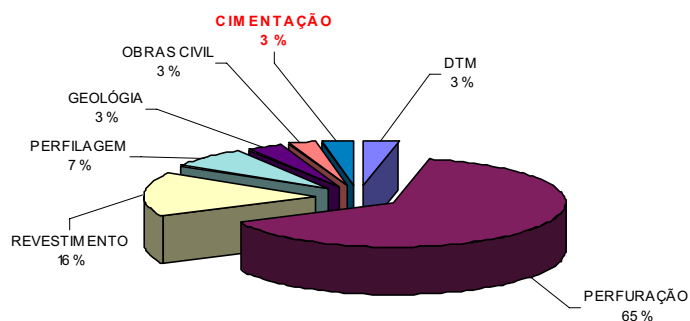


Figura 1 – Análise econômica na perfuração de poço de petróleo.

FONTE: Adaptado de AURIZÔNIA PETRÓLEO, 2007

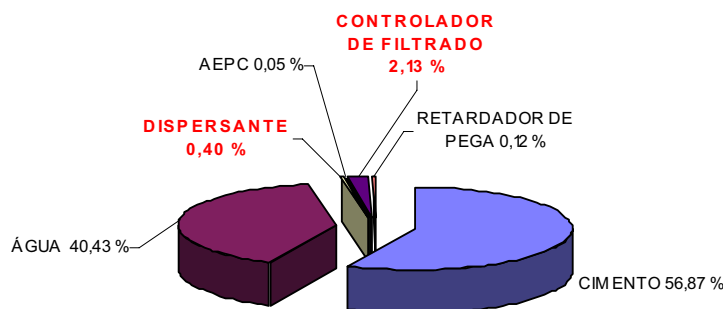


Figura 2 – Análise quantitativa dos materiais utilizados em uma operação de cimentação de um poço exploratório.

FONTE: Adaptado de AURIZÔNIA PETRÓLEO, 2007

A produção de cimento e aditivos utilizados na atividade civil incorpora valores no produto final devido às quantidades produzidas e consumidas, conforme ilustrado na Figura 3, viabilizando o emprego de alguns aditivos de caráter químico semelhante aos utilizados na indústria do petróleo, reduzindo o valor das operações com cimento em poços exploratório.

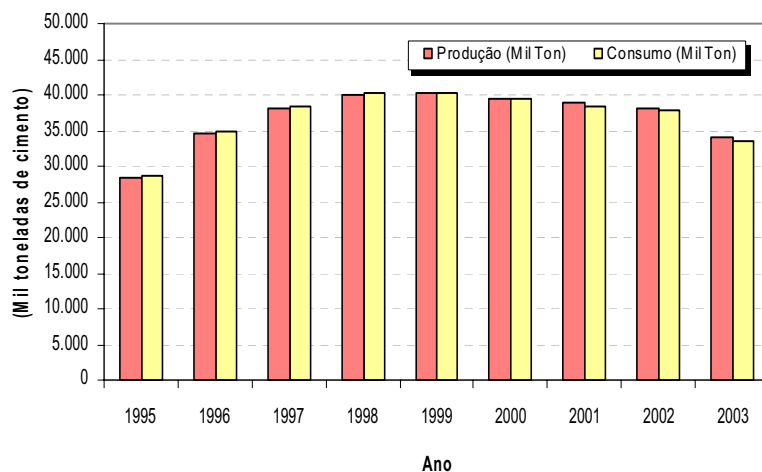


Figura 3 – Consumo e produção de cimento no Brasil

FONTE: Adaptado Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS) e Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC), 2004

1.2. Objetivo Geral

Em face ao exposto, o objetivo deste trabalho de pesquisa é:

- Avaliar o efeito sinérgico dos aditivos de função dispersante utilizados na construção civil como superplastificantes, aliados a um anti-segregante de função semelhante a um controlador de volume de filtrado utilizado em pastas de cimento Portland Especial. Este último aditivo, objeto principal do estudo.
- Avaliar quantitativamente as melhores faixas usuais destes aditivos frente a obtenção otimizada das propriedades analisadas, a saber, reologia e volume de filtrado.

1.3. Objetivos específicos

Como objetivos específicos, provenientes da idéia central básica da aditivação do cimento Portland Especial com materiais convencionalmente utilizados no Portland CII-Z-32 RS, tem-se:

- Avaliar o comportamento reológico das pastas aditivadas com superplastificantes e anti-segregante líquidos, em especial o limite de escoamento e viscosidade plástica;
- Avaliar as medidas de gel inicial e final desses materiais alternativos, quando adicionados ao sistema contendo Cimento Especial;
- Avaliar o volume de filtrado das pastas aditivadas com anti-segregante e correlacionar essa propriedade com a reologia do sistema, frente às temperaturas utilizadas.

Capítulo 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Projeto de pasta de cimento

As pastas de cimento são projetadas para atender às exigências em três situações distintas, são elas, preparação em condições de superfície, deslocamento e posição no espaço anular.

Para cada uma dessas situações, serão solicitados das pastas de cimento valores específicos de suas propriedades estáticas e dinâmicas, a fim de obter uma mistura adequada de seus componentes na superfície, deslocamento contínuo com crescimento controlado das pressões anulares, e ainda uma rápida evolução da resistência à compressão após deslocamento e posicionamento no anular.

Em um dado campo cada poço deve ser tratado como um caso isolado. Portanto uma pasta de cimento específica, projetada para um determinado poço, pode ter um conjunto de propriedades físicas ótima para esta situação e não para outro poço pertencente ao mesmo campo.

Sendo as pastas de cimento um sistema reativo, significa exatamente que o seu comportamento, através de suas propriedades físicas, decorrerá do efeito sinérgico de variáveis como tempo, pressão e temperatura que atuam de forma combinada sobre os materiais cimento, água e aditivos (NELSON, 1990).

Nas etapas iniciais de um projeto de pasta alguns itens devem ser bem definidos, são eles:

- Temperatura de circulação (BHCT);
- Temperatura estática (BHST);
- Gradiente geotérmico;
- Estrutura geológica da formação atravessada;
- Pressão de poro e de fratura;

- Permeabilidade e porosidade;
- Geometria do poço.

O conhecimento e determinação destes itens permite que sejam definidas a densidade, controle de filtrado, estabilidade e água livre impeditivas da segregação de sólidos dos fluidos envolvidos, tempo de espessamento e desenvolvimento da resistência à compressão da pasta adequada à aplicação.

O desenvolvimento de uma pasta de cimento reflete diretamente a profundidade onde deverá ser aplicada, além da adequação do conjunto de propriedades envolvidas no processo. Nas Tabelas 1a e 1b são apresentados os parâmetros esperados de uma pasta de cimento submetida a diferentes profundidades, e ainda correlaciona os efeitos que estas variáveis podem provocar em uma pasta de cimento pura quando submetida a estas profundidades .

Tabela 1b – Configuração inicial para um projeto de pasta de cimento.

FONTE: Adaptado AURIZÔNIA PETRÓLEO, 2007 e CAMPOS, 2002.

PROFUNDIDADE (m)	PROPRIEDADE REQUERIDA A PASTA DE CIMENTO	ADITIVO RECOMENDADO	INTERAÇÕES QUÍMICAS ESPERADAS COM O ADITIVO
Até 100	1- Resistência inicial elevada; 2- Alta densidade.	Acelerador de pega Anti-espumante	Aumento da taxa de hidratação do cimento; Aumento da precipitação de Portlandita; Aumento da reação da formação de cristais de Entringita. Redução da tensão superficial das bolhas de ar incorporadas no cimento devido diferença na compressibilidade do ar entre a superfície e o fundo do poço.
Entre 100 e 500	1- Resistência inicial elevada; 2- Densidade intermediária 3-Controle de filtrado 4-Controle reológico	Acelerador de pega Anti-espumante Controlador de filtrado Dispersante	Aumento da taxa de hidratação do cimento; Aumento da precipitação de Portlandita; Aumento da reação da formação de cristais de Entringita. Redução da tensão superficial das bolhas de ar incorporadas no cimento devido diferença na compressibilidade do ar entre a superfície e o fundo do poço. Controle da água perdida para formação devido redução da diferença de pressão provocada pela formação de cadeias de macromolécula nos espaços intersticiais da pasta de cimento. Defloculação das partículas hidratadas de cimento resultando em menor reologia das pastas e baixas pressões de bombeio.
Entre 500 e 1000	1- Resistência inicial elevada; 2- Densidade intermediária ou leve 3-Controle de filtrado 4-Controle reológico	Acelerador de pega Anti-espumante Controlador de filtrado Dispersante	Aumento da taxa de hidratação do cimento; Aumento da precipitação de Portlandita; Aumento da reação da formação de cristais de Entringita. Redução da tensão superficial das bolhas de ar incorporadas no cimento devido diferença na compressibilidade do ar entre a superfície e o fundo do poço. Controle da água perdida para formação devido redução da diferença de pressão provocada pela formação de cadeias de macromolécula nos espaços intersticiais da pasta de cimento. Defloculação das partículas hidratadas de cimento resultando em menor reologia das pastas e baixas pressões de bombeio.
Entre 1000 e 1200	1- Densidade intermediária ou leve 2-Controle de filtrado 3-Controle reológico 4-Leve efeito retardo	Anti-espumante Controlador de filtrado Dispersante Retardador de pega	Redução da tensão superficial das bolhas de ar incorporadas no cimento devido diferença na compressibilidade do ar entre a superfície e o fundo do poço. Controle da água perdida para formação devido redução da diferença de pressão provocada pela formação de cadeias de macromolécula nos espaços intersticiais da pasta de cimento. Defloculação das partículas hidratadas de cimento resultando em menor reologia das pastas e baixas pressões de bombeio. Adsorção do retardador sobre a superfície dos produtos hidratados, inibindo o contato com a água.
Entre 1200 e 1800	1- Densidade intermediária ou leve 2-Controle de filtrado 3-Controle reológico 4-Efeito retardo	Anti-espumante Controlador de filtrado Dispersante Retardador de pega	Redução da tensão superficial das bolhas de ar incorporadas no cimento devido diferença na compressibilidade do ar entre a superfície e o fundo do poço. Controle da água perdida para formação devido redução da diferença de pressão provocada pela formação de cadeias de macromolécula nos espaços intersticiais da pasta de cimento. Defloculação das partículas hidratadas de cimento resultando em menor reologia das pastas e baixas pressões de bombeio. Adsorção do retardador sobre a superfície dos produtos hidratados, inibindo o contato com a água.
Entre 1800 e 2000	1- Densidade intermediária ou leve 2-Controle de filtrado 3-Controle reológico 4-Efeito retardo	Anti-espumante Controlador de filtrado Dispersante Retardador de pega	Redução da tensão superficial das bolhas de ar incorporadas no cimento devido diferença na compressibilidade do ar entre a superfície e o fundo do poço. Controle da água perdida para formação devido redução da diferença de pressão provocada pela formação de cadeias de macromolécula nos espaços intersticiais da pasta de cimento. Defloculação das partículas hidratadas de cimento resultando em menor reologia das pastas e baixas pressões de bombeio. Adsorção do retardador sobre a superfície dos produtos hidratados, inibindo o contato com a água.

Além do efeito provocado pela profundidade nas pastas de cimento a composição litológica das rochas promove uma variação no gradiente de pressão e temperatura ao longo da profundidade vertical do poço. Normalmente estas informações são obtidas durante a fase exploratória de um campo, em que são realizadas medidas de BHST em vários poços. Estas informações podem, em alguns casos, serem obtidas através de registradores descidos a cabo ou montado na coluna de trabalho.

O conhecimento de mapas de contorno de gradiente geotérmico de uma área é baseado na descida de registradores de fundo de poço para medidas de pressão e temperatura. A exatidão da estimativa da BHST para um dado poço por este método depende das características dos perfis térmicos obtidos na área durante as operações de perfuração a poço aberto, ocorrência de mudanças litológicas, proximidade de zonas sujeitas a anomalias térmicas (zonas de sal ou zonas sujeitas a tectonismo) (CAMPOS, 2002).

Diante do conhecimento do gradiente geotérmico é possível determinar a sua temperatura de circulação (BHCT), esta sendo a temperatura máxima a qual a pasta de cimento está exposta durante a operação de cimentação. Seu valor é inferior a estática da formação devido ao efeito de circulação do fluido de perfuração. Existe uma relação direta entre esta temperatura com a profundidade do poço, com a BHST, com a geometria do poço e com as propriedades térmicas das rochas e fluidos (CAMPOS, 2002).

Normalmente, na definição das condições iniciais de um projeto de pasta de cimento para uma operação de cimentação ou compressão de cimento são levados em consideração interpolações em tabelas API específicas para revestimento, correlacionando estes valores com o gradiente geotérmico e a profundidade vertical, em que se deseja aplicar o material cimentante. Nas Figuras 4, 5 e 6 são apresentadas interpolações das curvas de GG em função da profundidade para determinação da temperatura de circulação empregada nos projetos de pasta de cimento em operações de cimentação primária e compressão de cimento.

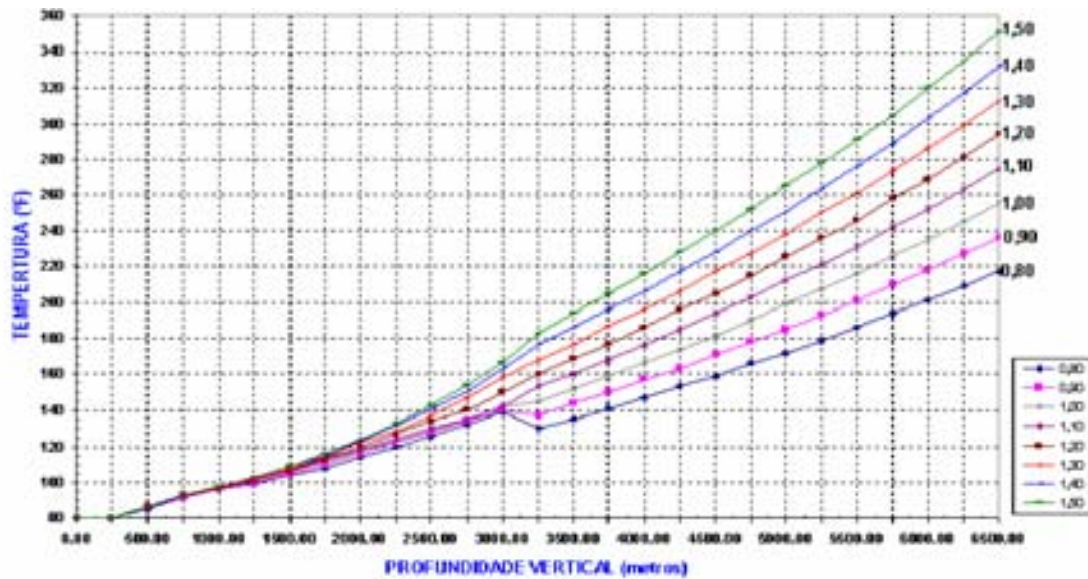


Figura 4 – Interpolação das curvas de temperatura de circulação para operações de cimentação em função da profundidade e do gradiente geotérmico (CAMPOS, 2002).

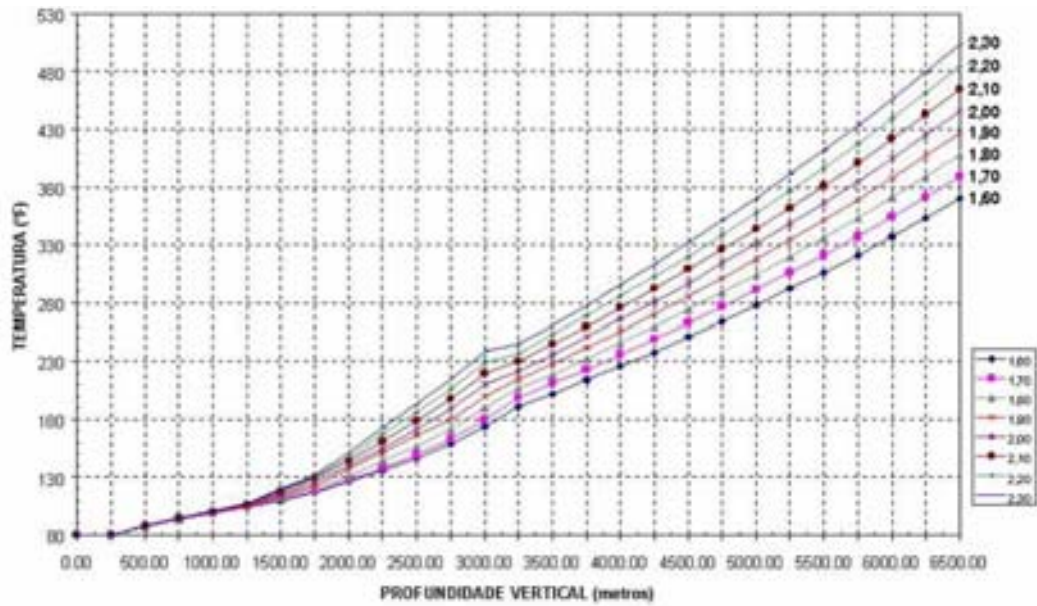


Figura 5 – Interpolação das curvas de temperatura de circulação para operações de cimentação em função da profundidade e do gradiente geotérmico (CAMPOS, 2002).

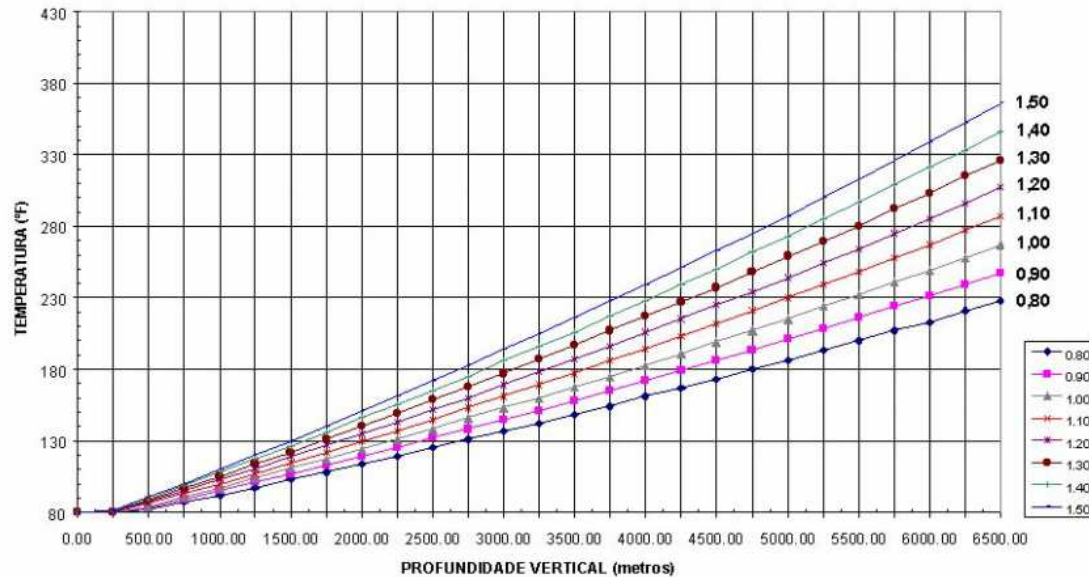


Figura 6 – Interpolação das curvas de temperatura de circulação para operações de compressão de cimento em função da profundidade e do gradiente geotérmico (CAMPOS, 2002).

2.1.1 Operações com cimento

A cimentação tem a função primordial de promover vedação hidráulica entre os diversos intervalos permeáveis, ou até mesmo dentro de um mesmo intervalo, impedindo a migração de fluido por trás do revestimento, bem como proporcionar suporte mecânico ao revestimento (THOMAS, 2001). As operações com cimento estão inseridas nas fases exploratória, desenvolvimento e produtora de um poço. A Tabela 2 resume as principais atividades realizadas com cimento na vida produtiva de um poço.

Tabela 2 – Operações com cimento em poços exploratórios e de produção.

FONTE: THOMAS (2001), GENTIL (2007), CAMPOS (2002).

CARACTERÍSTICA OPERACIONAL	
TIPO DE CIMENTAÇÃO	
Cimentação Primária	Denomina-se cimentação primária a cimentação de cada coluna de revestimento, levada a efeito logo após a sua descida ao poço. Seu objetivo básico é colocar uma pasta de cimento não contaminada em determinada posição no espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento, de modo a se obter fixação e vedação eficiente e permanente deste anular. Estas operações são executadas em todas as fases do poço, sendo previstas no programa do mesmo.
Cimentação secundária	São assim denominadas as operações de cimentação realizadas visando corrigir falhas na cimentação primária, eliminar a entrada de água de uma zona indesejável, reduzir a razão água / óleo (RAO) através do isolamento da zona indesejável, abandonar zonas depletadas ou reparar vazamentos na coluna de revestimento.
Tampão de cimento	É um tipo de cimentação secundária, que consiste no bombeamento para o poço de determinado volume de pasta, que cobre um trecho do poço onde se deseja abandonar. São usados nos casos de perda de circulação, abandono total ou parcial do poço, como base para desvios, etc.
Squeeze	É um tipo de cimentação secundária, que consiste na injeção forçada de cimento sob pressão, visando corrigir localmente a cimentação primária, sanar vazamentos no revestimento de produção ou impedir a produção de zonas que passaram a produzir água.
Tamponamento de canhoneados	Consiste na injeção ou compressão de cimento para o tamponamento de canhoneados produtor ou não, impedindo o fluxo de fluidos através dos mesmos, tanto da formação para o interior da tubulação de revestimento, como desta para a formação. Os problemas mais comuns que geram intervenções para o tamponamento de canhoneados são aqueles relacionados com a excessiva produção de água ou gás.
Tamponamento de vazamentos no revestimento	Consiste na compressão de cimento de forma contínua no revestimento dos poços de petróleo que sofreram corrosão. Tanto a corrosão de origem química, como a de origem eletroquímica estão presentes nos poços de petróleo. A primeira é despertada pela presença de pressão e temperatura elevadas, que aceleram a cinética das reações entre o aço e os gases corrosivos típicos dos poços de petróleo. Águas salinas também constituem um eletrólito fundamental no desencadeamento do processo de corrosão eletroquímica.
Recimentação em poços submetidos à recuperação secundária	Consiste na recimentação de falhas provocadas pela injeção de vapor utilizam recuperação de óleos pesados em campos de terra. A técnica consiste na injeção de vapor dentro do reservatório para aquecer o óleo, tornando-o menos viscoso. A viscosidade dos óleos cai exponencialmente com a temperatura. Muitos campos de óleos pesados não podem produzir, ou produzem muito pouco, sem estimulação com vapor. Estes mecanismos de produção por recuperação secundária podem atingir temperaturas da ordem de 250°C por ciclo e assim comprometer a estrutura bainha de cimento/revestimento, resultando em operações de correção de cimentação primária.

2.2 Cimento Portland

Tratando-se da variedade de cimentos Portland, encontram-se no mercado vários tipos de cimento em função dos compostos que são empregados no seu fabrico. Os cimentos utilizados no Brasil são normalizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e são classificados em dois grandes grupos (BEZERRA, 2006):

- Cimentos de uso geral para uso na construção civil;
- Cimentos especiais para cimentação de poços de petróleo.

A Tabela 3 mostra os diversos tipos de cimento Portland normalizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), pela *American Society for Testing and Materials (ASTM)* e equivalência entre cimentos americanos e brasileiros, respectivamente. Os cimentos Portland classificados pela API não são divididos em tipos, mas em classes que devem ser atendidas de acordo com a profundidade do poço de petróleo (BEZERRA, 2006).

Tabela 3 - Equivalência entre cimentos americanos e brasileiros.

FONTE: MEHTA e MONTEIRO, 1994

Denominação americana	Tipo sigla	Norma americana	Denominação brasileira	Tipo sigla	Norma brasileira
Portland	I	ASTM C150	Portland comum	CPI	NBR 5732
-	-	-	Portland comum com adição	CPI-S	NBR 5732
Slag-Modified Portland	I (SM)	ASTM C595	Portland composto com escória	CPII-E	NBR 11578
Pozzolan-Modified Portland	I (MP)	ASTM C595	Portland composto com pozolana	CPII-Z	NBR 11578
-	-	-	Portland composto com filler	CPII-F	NBR 11578
Portland Blastfurnace Slag	IS	ASTM C595	Portland de alto forno	CPIII	NBR 5735
Portland Pozzolan	IP	ASTM C595	Portland pozolânico	CPIV	NBR 5736
Portland with High Early Strength	III	ASTM C150	Portland de alta resistência inicial	CPV-ARI	NBR 5733
Portland with Moderate Sulphate Resistance	II	ASTM C150	Portland resistente a sulfatos	CPI RS	NBR 5737
Portland with High Sulphate Resistance	V	ASTM C150	Portland resistente a sulfatos	CPI-S RS	NBR 5737
Slag Modified Portland-Moderate Sulphate Resistance	I (SM) MS	ASTM C595	Portland resistente a sulfatos	CPII-E RS	NBR 5737
Pozzolan-Modified Portland-Moderate Sulphate Resistance	I (MP) MS	ASTM C595	Portland resistente a sulfatos	CPII-Z RS	NBR 5737
-	-	-	Portland resistente a sulfatos	CPII-F RS	NBR 5737
Portland Blastfurnace Slag-Moderate Sulphate Resistance	IS (MS)	ASTM C595	Portland resistente a sulfatos	CPIII RS	NBR 5737
Portland Pozzolan-Moderate Sulphate Resistance	IP (MS)	ASTM C595	Portland resistente a sulfatos	CPIV RS	NBR 5737

2.2.1 Composição dos cimentos API e classificação

Para a indústria do petróleo, o 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 com a profundidade e a temperatura dos poços. A diferença entre os cimentos de uso geral e os destinados para cimentação de poços de petróleo está associada ao controle adotado no processo de fabricação e aos teores

dos quatro componentes básicos do cimento Portland anidro, a saber, alita, belita, celita e brownmillerita. As Tabelas 4 e 5 apresentam essa variação química entre estes cimentos, bem como suas características específicas.

Tabela 4 – Componentes básicos e propriedades dos cimentos API/ASTM.

FONTE: LEA's, 1998.

FASE CRYSTALINA	FÓRMULA QUÍMICA	SIMBOLOGIA	MASSA ESPECÍFICA [kg/m ³]	VOLUME MOLAR [Mmol/m ³]	PROPRIEDADE ESPECÍFICA
Silicato Tricálcico	3CaO SiO ₂	C ₃ S (alita)	3 210,0	71,0	É o principal componente do cimento e 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 ₃ A.
Silicato Dicalcico	2CaO SiO ₂	C ₂ S (belita)	3 280,0	52,4	Reage lentamente com a água e libera baixo calor de hidratação. Apresenta baixa resistência mecânica inicial, mas contribui com o aumento da resistência do cimento a longo prazo.
Aluminato Tricálcico	3CaO Al ₂ O ₃	C ₃ A (celita)	3 030,0	89,1	Reage rapidamente com a água e cristaliza-se em poucos minutos. É o constituinte do cimento que apresenta o 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	4CaO Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	C ₄ AF (brownmillerita)	3 730,0	128,0	É o componente que dará coloração cinzenta ao cimento, devido à presença de ferro. Libera baixo calor de hidratação e reage menos rapidamente que o C ₃ A. Controla a resistência a corrosão química do cimento.

Tabela 5 - Composição química dos cimentos API.
 FONTE: NASCIMENTO, 2006 (adaptado)

CLASSE API	PROFUNDIDADE DE USO	CARACTERÍSTICAS	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
A	Superfície a 1.830 m	Similar ao ASTM classe I	Óxido de magnésio (MgO), máximo 6,0 %; Sulfato (SO ₃), máximo 3,5 %; Perda de ignição, máximo 3,0 %; Resíduos insolúveis, máximo 0,75 %
B	Superfície a 1.830 m	Alta resistência ao sulfato, baixo teor de C ₃ A, similar ao ASTM tipo II	Óxido de magnésio (MgO), máximo 6,0 %; Sulfato (SO ₃), máximo 3,0 %; Perda de ignição, máximo 3,0 %; Resíduos insolúveis, máximo 0,75 %; Aluminato tricálcico (3Ca·Al ₂ O ₃), máximo 3,0 %; Alcalinidade total expresso como óxido de sódio 8
C	Superfície a 1.830 m	Alto teor de C ₃ S e alta área superficial, alta resistência mecânica no início da pega, similar ao ASTM tipo III	Óxido de magnésio (MgO), máximo 6,0 %; Sulfato (SO ₃), máximo 4,5 %; Perda de ignição, máximo 3,0 %; Resíduos insolúveis, máximo 0,75 %; Aluminato tricálcico (3Ca·Al ₂ O ₃), máximo 15,0 %
D	Superfície a 3.050 m	Pega retardada para maiores profundidades, média e alta resistência ao sulfato, moderada resistência a altas temperaturas e altas pressões	Óxido de magnésio (MgO), máximo 6,0 %; Sulfato (SO ₃), máximo 3,0 %; Perda de ignição, máximo 3,0 %; Resíduos insolúveis, máximo 0,75 %; Aluminato tricálcico (3Ca·Al ₂ O ₃), máximo 3,0 %; Alcalinidade total expresso como óxido de sódio 24
E	Superfície a 4.270 m	Pega retardada para maiores profundidades, média e alta resistência ao sulfato, alta resistência a altas temperaturas e altas pressões	Óxido de magnésio (MgO), máximo 6,0 %; Sulfato (SO ₃), máximo 3,0 %; Perda de ignição, máximo 3,0 %; Resíduos insolúveis, máximo 0,75 %; Aluminato tricálcico (3Ca·Al ₂ O ₃), máximo 3,0 %; Alcalinidade total expresso como óxido de sódio 24
F	Superfície a 4.880 m	Pega retardada para maiores profundidades, média e alta resistência ao sulfato, alta resistência a temperaturas e pressões de altas profundidades.	Óxido de magnésio (MgO), máximo 6,0 %; Sulfato (SO ₃), máximo 3,0 %; Perda de ignição, máximo 3,0 %; Resíduos insolúveis, máximo 0,75 %; Aluminato tricálcico (3Ca·Al ₂ O ₃), máximo 3,0 %; Alcalinidade total expresso como óxido de sódio 24
G	Superfície a 2.440 m	Cimento básico para cimentação de poços, admite uso de aditivos para ajuste de propriedades, média e alta resistência ao sulfato	Óxido de magnésio (MgO), máximo 6,0 %; Sulfato (SO ₃), máximo 3,0 %; Perda de ignição, máximo 3,0 %; Resíduos insolúveis, máximo 0,75 %; Silicato tricálcico (3CaO·SiO ₂), máximo 65,0 %; Silicato tricálcico (3CaO·SiO ₂), mínimo 48,0 %; Aluminato tricálcico (3Ca·Al ₂ O ₃), máximo 3,0 %; Alcalinidade total expresso como óxido de sódio 24; Equivalente (Na ₂ O), máximo 0,75 %
H	Superfície a 2.440 m	Cimento básico para cimentação de poços, admite uso de aditivos para ajuste de propriedades, média e alta resistência ao sulfato, menor área superficial do clínquer em relação ao G	Óxido de magnésio (MgO), máximo 6,0 %; Sulfato (SO ₃), máximo 3,0 %; Perda de ignição, máximo 3,0 %; Resíduos insolúveis, máximo 0,75 %; Silicato tricálcico (3CaO·SiO ₂), máximo 65,0 %; Silicato tricálcico (3CaO·SiO ₂), mínimo 48,0 %; Aluminato tricálcico (3Ca·Al ₂ O ₃), máximo 3,0 %; Alcalinidade total expresso como óxido de sódio 24; Equivalente (Na ₂ O), máximo 0,75 %
J	De 3.660 m até 4.880 m	Para uso em condições de pressão e temperatura extremamente elevadas	-

Outros constituintes do cimento de característica menos relevante, também possuem propriedades isoladas, são eles:

- Álcalis (Na_2O e K_2O) – combinam-se preferencialmente com o SO_3 do combustível para formar sulfatos;
- Cal livre (CaO) – sinal de deficiência de fabricação, forma no clínquer cristais arredondados associados à alita ou à fase intersticial e resulta, em geral, da combinação incompleta dos constituintes da matéria-prima (calcário e argila), via queima ou dosagem excessiva de cal. Pode ainda ser devido à decomposição de belita por resfriamento lento do clínquer;
- Magnésia – pode ocorrer nos clínqueres tanto em soluções sólidas como, se em quantidades importantes, aparecer em forma cristalina, denominada periclásio.

2.3 Aditivos para cimentação

Várias propriedades devem ser corrigidas ou otimizadas para se bombear a pasta de cimento para o interior do poço, exceto em cimentações primárias no tubo condutor ou em casos de abandono permanente de zonas próximas à superfície. A indústria do petróleo, a exemplo da indústria da construção civil, emprega vários tipos de aditivos que buscam otimizar determinadas características em função do tipo de pasta, das condições de bombeio e até das características da formação local. Estes aditivos, ao contrário da indústria da construção civil, geralmente são fornecidos pelas próprias empresas prestadoras de serviços de cimentação de poços.

Além do efeito principal, um aditivo pode apresentar um ou mais efeitos secundários quando empregados em um sistema de cimento. Esse efeito resulta da concentração de aditivo utilizado na formulação da pasta ou da combinação de dois ou mais aditivos (NASCIMENTO, 2006).

A combinação de dois ou mais aditivos pode gerar um efeito sinérgico que, em alguns casos, pode ser deletério à pasta. A maioria dos aditivos é fortemente influenciada pelas propriedades físicas e químicas do cimento, as quais

são altamente variáveis. Conseqüentemente, um largo espectro de resultados pode ser obtido com o mesmo projeto de pasta (PAIVA, 2003).

Desta forma pode-se definir aditivos como produtos que, adicionados em pequena quantidade ao cimento Portland, modificam algumas de suas propriedades, no sentido de melhor adequá-las a determinadas condições. Embora os aditivos não possuam uma classificação mais abrangente, pode-se falar nos seguintes tipos de acordo com sua finalidade (TAYLOR, 1998; THOMAS 2001; MEHTA , 1994; NELSON , 1990):

- aceleradores de pega: reduzem o tempo de hidratação normal do cimento Portland, promovendo o endurecimento precoce da pasta;
- retardadores de pega: aumentam o tempo normal de hidratação do cimento Portland, postergando o endurecimento da pasta;
- dispersantes (redutores de fricção): provocam a separação das partículas do cimento Portland, reduzindo a viscosidade da pasta;
- plastificantes: reduzem a quantidade de água necessária para se preparar sem prejudicar sua viscosidade. Atuam de forma semelhante aos dispersantes;
- superplastificantes: atuam de forma semelhante aos dispersantes, apresentando um poder maior de redução de água;
- incorporadores de ar: atuam de forma semelhante aos dispersantes. Os incorporadores de ar são mais indicados para operações de cimentação realizadas em temperaturas baixas, em que processos alternados de congelamento e descongelamento podem danificar a microestrutura da pasta, nestes casos, o volume ocupado pelas bolhas de ar permite que a típica expansão da água entre 4°C e 0°C seja acomodada sem causar tensões significativas na estrutura;
- expansores: promovem a expansão da pasta fresca no interior de poros não preenchidos ou de difícil penetração em função do tipo de formação;
- pigmentos: são aditivos que permitem o mapeamento da pasta ao longo da tubulação de revestimento, tanto no seu interior, como no espaço anular;

- densificadores: são aditivos colocados em pastas que serão bombeadas em poços profundos, em que altas pressões podem fazer a formação entrar em colapso e fechar o poço antes da hidratação do cimento Portland;
- agentes antiregressão de resistência: são adições e não aditivos, incorporados às pastas de cimento Portland, com o objetivo de evitar e/ou reduzir o fenômeno da regressão de resistência, que ocorre com frequência em poços geotérmicos ou que sejam submetidos ciclos de injeção de vapor para incremento da recuperação secundária de petróleo ;
- agentes tixotrópicos: são aditivos ou até adições incorporados às pastas para aumentar as características de tixotropia das mesmas, visando facilitar o processo de bombeio;
- controladores de migração de gás: são aditivos que possuem a função de bloquear o fluxo de gases da formação para o anular e na própria bainha que está sendo cimentada. A presença de gases pode aumentar a permeabilidade da bainha e reduzir o desempenho mecânico da mesma;
- estendedores: quando formulações de pastas resultam em massas específicas altas e a formação apresenta baixa resistência mecânica, os estendedores são utilizados para reduzir a massa específica das pastas e evitar a ruptura da formação;
- controladores de filtrado: a perda de água da pasta para a formação é combatida pelos controladores de filtrado que tem o poder de manter a coesão da pasta, retendo a água em seu interior ;
- antiespumantes: são aditivos incorporados à pasta com a função de evitar a formação de bolhas durante sua preparação e posterior bombeio. Este tipo de aditivo geralmente é incorporado para se corrigir a tendência de formação de bolhas dos dispersantes ou plastificantes, não sendo necessária sua adoção quando esta tendência não é observada.

2.3.1 Dispersantes

São aditivos que permitem a obtenção de pastas de cimento com reologia otimizada para efetuar seu bombeamento a vazões mais baixas e com menores perdas de carga. Permitem ainda compatibilizar as propriedades reológicas da pasta de cimento desejável na superfície de forma a permitir sua mistura e, inclusive, em outras temperaturas.

O mecanismo de atuação dos dispersantes está baseado no equilíbrio eletrostático do cimento. Quando o cimento e a água são misturados, forma-se uma dispersão em que a água é a fase contínua e o cimento é a fase dispersa. Em condições normais, as partículas estão carregadas positivamente e negativamente de forma balanceada, havendo um equilíbrio entre as forças que unem as partículas (força de coesão), e as forças que separam as partículas (força de repulsão). Nessa interação eletrostática entre as partículas, os grãos rearrumam-se entre si, formando aglomerados das mais diferentes configurações. Este estado é conhecido por floculação. Esses aglomerados contêm água intersticial trapeada, resultando em um aumento de volume de fase dispersa. O volume da fase dispersa é o principal fator que determina a reologia de uma dispersão. Assim, uma grande quantidade de partículas agregadas correspondem a uma grande quantidade de água trapeada e, conseqüentemente, a uma alta reologia da pasta. Esse estado de floculação pode ser destruído pela adição de dispersantes, que eliminam a interação entre as partículas, liberando a água trapeada entre os grãos e resultando na redução da reologia da pasta (NELSON, 1990). Tal fenômeno pode ser observado na Figura 8.

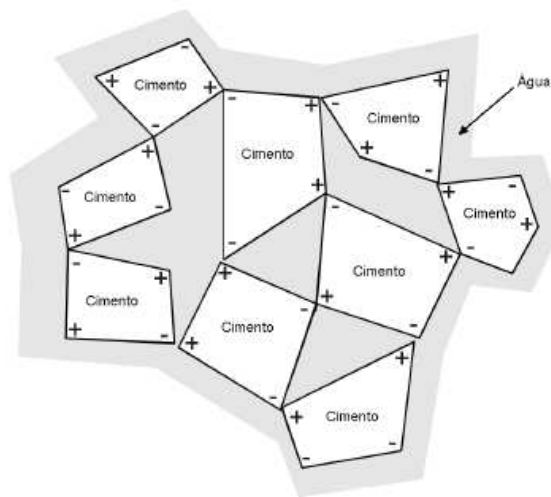


Figura 7 - Floculação das partículas de cimento.

FONTE: AITCIN, 1998

2.3.2 Superplastificantes

As propriedades reológicas do cimento fresco são controladas por vários fatores, por exemplo, a dispersão entre as partículas, energia de mistura, produtos de hidratação, distribuição granulométrica e concentração de dispersante.

Os superplastificantes são introduzidos nas suspensões de cimento, a fim de melhorar as propriedades reológicas. Eles podem ter uma forte influência na cinética e configuração dos sistemas de hidratação do cimento.

Os aditivos plastificantes convencionais (geralmente a base de lignossulfonato) promovem uma redução da quantidade de água de amassamento de até 15 % (MAILVAGANAM, 1999). Essa é a principal diferença entre o plastificante e superplastificante, pois este último pode reduzir a água de amassamento em até 30 % (VERHASSELT e PAIRON, 1989). A exceção é o aditivo a base de policarboxilato, atualmente denominado de hiperplastificante, que podem reduzir a água de amassamento em até 40 %, além de proporcionar uma melhor retenção de trabalhabilidade nos concretos (HARTMANN, 2002).

Atualmente estes aditivos comercializados no Brasil são a base de lignossulfonato, melamina sulfonato, naftaleno sulfonato e policarboxilatos (LIMA, 2006).

Seu princípio de funcionamento, baseado no efeito estéreo é definido como a separação das partículas de cimento Portland promovida pela introdução de cadeias poliméricas longas. As partículas, nesta situação, permanecem separadas impedindo que a hidratação ocorra e permitindo que o comportamento reológico das pastas se prolongue. As propriedades desses aditivos são influenciadas pelo comprimento de sua cadeia e pelo número de reações em uma cadeia de aditivo (DRANSFIELD, 2000), ver Figura 8.

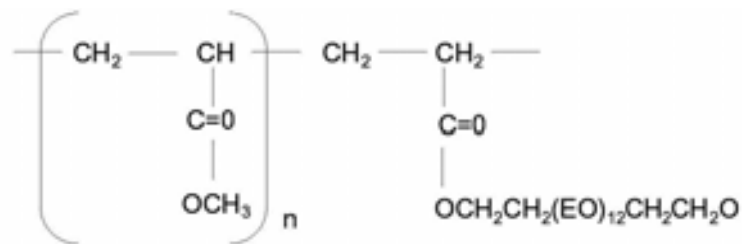


Figura 8 - Monômero de um policarboxilato.

FONTE: RAMACHANDRAN, 1998.

Estes aditivos não só comunicam cargas elétricas negativas às superfícies das partículas, como as deixam distantes umas das outras, como pode ser visualizado nas Figuras 9 e 10.

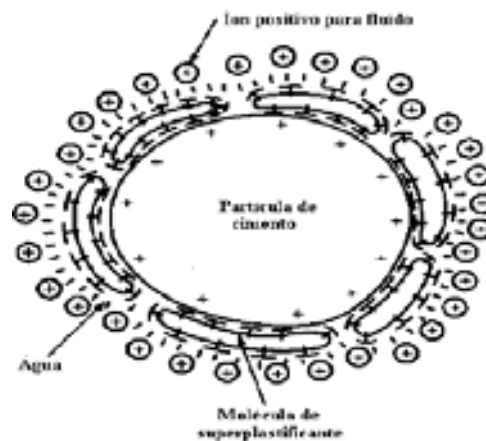


Figura 9 - Adsorção do aditivo pela partícula de cimento.

FONTE: Adaptada de COLLEPARDI *et al*, 1999



Figura 10 - Defloculação das partículas de cimento pela ação das moléculas do aditivo.

Para um bom entendimento do mecanismo de mistura entre o cimento Portland, a água e algum tipo de aditivo, deve-se ter em mente que duas importantes e necessárias reações químicas ocorrerão: a hidratação do cimento Portland e o processo de reatividade dos aditivos.

Em aditivos do tipo dispersante/plastificante, ao ser preparada a pasta de cimento Portland, instantaneamente se desencadeia o processo de hidratação. Este processo pode provocar algum retardamento da pega, riscos de segregação e exsudação. Por outro lado, os dispersantes, que são cadeias poliméricas longas e pesadas, também entram em contato com as fases do cimento Portland, principalmente com o C_3A . O fator complicador está na interação que ocorrerá entre estes três compostos: o sulfato de cálcio, o dispersante e o C_3A . Se a solubilidade dos íons de sulfato de cálcio for maior que a solubilidade do dispersante, este ficará livre para envolver as partículas do cimento Portland, reduzindo a viscosidade do sistema como um todo, que é sua finalidade maior. No entanto, caso a solubilidade do dispersante seja maior que a dos íons de sulfato de cálcio, o dispersante será consumido através da reação com o C_3A e não sobrá dispersante suficiente para envolver as partículas de cimento e, conseqüentemente, haverá redução da viscosidade. Neste caso, diz-se que existe incompatibilidade entre o dispersante e o cimento Portland (NEVILLE, 1997). Portanto, sempre que pastas forem testadas, a compatibilidade entre o dispersante e o cimento Portland deve ser verificada, para que se possa identificar quais dispersantes conseguem, efetivamente, reduzir a viscosidade da pasta.

2.3.3 Água livre e controladores de filtrado

As suspensões de cimento perdem água pelo processo de filtração, quando em contato com zonas permeáveis em processo estático ou dinâmico do deslocamento da pasta de cimento. Se toda água de hidratação é perdida para formação, infere-se que não houve a formação de depósito sólido ou reboco na zona de transição. Os controladores de filtrados reduzem a desidratação prematura da pasta, diminuindo a permeabilidade do reboco de cimento criado e/ou aumentam a viscosidade do filtrado. Esses controladores dividem-se em duas classes: materiais finamente divididos e polímeros solúveis em água (MOTA, 2003).

Os polímeros derivados de celulose foram os primeiros a serem usados como controladores de filtrado, e continuam sendo os mais usados. Têm como desvantagens estarem limitados à aplicação em ambientes até 93,3°C (200°F). São eficientes retardadores abaixo de 65,5°C (150°F) (NELSON, 1990).

Vários aditivos com esta característica foram desenvolvidos nos últimos anos. Eles existem na forma de materiais particulados, tipo bentonita, resinas termoplásticas, látex (APPLEBY e NELSON, 1990) e polímeros solúveis em água como derivados de celulose, tipo hidroxietilcelulose ou HEC (FYTEN e GETZLAF, 2006) como mostra a Figura 11, além de polímeros sintéticos não-iônicos tipo polivinilpirrolidone (PVP) e álcool polivinílico (PVA), aniônicos como o poli(acrilamida) e catiônico como o poli(etilenamina) (Nascimento, 2006).

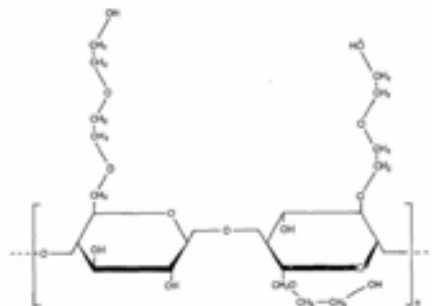


Figura 11 - Estrutura da hidroxietilcelulose.

FONTE: NELSON, 1990.

O uso dos controladores de filtrado permite adequar as características da pasta às necessidades do trabalho a ser realizado. O controle de filtrado foi o fato que permitiu a evolução técnica da compressão de cimento convencional (alta perda de filtrado, altas pressões e grande volume de pasta) para a técnica da compressão à baixa pressão (baixa perda de filtrado, baixa pressão, pequeno volume de pasta, além da circulação do excesso de pasta) (NELSON, 1990).

Atualmente, os mecanismos utilizados pelos agentes de controle de perda de fluido não são exatamente compreendidos. Entretanto, sabe-se que seu mecanismo de atuação pode ocorrer de duas maneiras:

- Aumento da viscosidade da fase líquida da pasta de cimento;
- Aumento da superfície das partículas do polímero ao entrar em contato com a água, formando uma cadeia de macromoléculas com as partículas de cimento, constituindo uma espécie de malha nos espaços intersticiais da pasta de cimento (CAMPOS, 2002).

Uma vez que a perda de fluido começa através da formação, um reboco de sólidos de cimento é depositado na superfície da formação. Esses aditivos diminuem a velocidade de filtração pela redução da permeabilidade do reboco e/ou pelo aumento da viscosidade da fase aquosa (NASCIMENTO, 2006).

A perda de filtrado API para uma pasta de cimento sem aditivos geralmente supera 1500 ml / 30 min. Para operações de tamponamento de canhoneados, o filtrado deve ser de 70 a 120 ml / 30 min e para preenchimento de canais finos, não deve ultrapassar 50 ml / 30 min (LIMA, 2006).

2.3.4 Anti-segregante

Os anti-segregantes são aditivos utilizados para evitar a segregação de partículas em suspensão formadas na reação de hidratação do cimento. Utilizado geralmente em construções subaquáticas, em que o efeito da retração do cimento e segregação deve ser evitado e assim proporcionar uma melhor distribuição das

propriedades como resistência mecânica e trabalhabilidade das peças a serem pré-moldadas. Sua base química geralmente é formada por polímeros derivados de celulose, com ênfase especial nos polímeros de cadeia longa, como é o caso dos polieletrólitos aniônicos, catiônicos e anfóteros. Estes polieletrólitos são polímeros preferencialmente hidrossolúveis, que por conter grupos fortemente polares ou espécies ionizáveis, solubilizam-se em meio aquoso a partir da dissociação iônica. Nos polímeros não iônicos a solubilidade em água é decorrente da presença de grupos polares não iônicos (OH, NH₂ ou O₂), facilmente solvatados pela molécula de água.

O mecanismo de solubilização do polieletrólito de caráter aniônico em meio aquoso permite a este material incorporar-se nos espaços intersticiais do cimento. O seu comportamento em meio aquoso depende de fatores como:

- Concentração e dispersão dos grupos funcionais na cadeia do polímero;
- Concentração de polímero no meio;
- Salinidade do meio aquoso;
- pH e valência dos cátions e ânions presentes no meio aquoso.

Esta característica intrínseca do material permite que seu uso seja difundido em argamassas de cimento, promovendo a dispersão dos cristais hidratados de cimento. A Figura 12 apresenta o mecanismo de solubilização de polieletrólitos em meio aquoso.

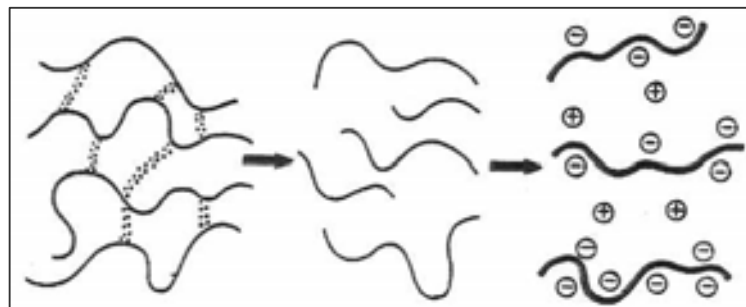


Figura 12 – Mecanismo de solubilização do polieletrólito em meio aquoso.

FONTE: Adaptado , Garcia, 2007.

Pastas de cimento podem ser caracterizadas como suspensões coloidais, em que sua superfície é composta essencialmente de partículas positivas separadas por partículas neutras e negativas. As forças eletrostáticas na interface sólido-líquido desses colóides criam influência nas interações entre as partículas. No equilíbrio, as forças de atração das cargas opostas mantêm a estrutura gel da partícula de cimento. A adição do polieletrólito promove a dissociação das partículas do polímero em meio aquoso, sendo este solvatado pela molécula de água resultando em um aumento de sua superfície, expandindo-se ao longo das partículas de cimento estabilizadas por forças eletrostáticas, formando uma malha envolvida por partículas de água. Estas malhas contêm a água reduzindo a exsudação das pastas de cimento e reduzindo sua perda de fluido (MUELLER, 1992).

2.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Na construção civil tradicional, o comportamento reológico de concretos é pobremente avaliado (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Uma expressão comum empregada para se traduzir as características reológicas dos concretos é a palavra trabalhabilidade. Esta é definida como sendo a propriedade que um concreto apresenta, sob certas condições de manuseio, de se deixar moldar sem perder sua homogeneidade. Nesta definição estão implícitas duas outras propriedades importantes que são: a consistência e a coesão. A primeira é definida como sendo a propriedade que o concreto tem de se deixar moldar, injetar, bombear sem oferecer grandes dificuldades provenientes do atrito desenvolvido entre o concreto e seu meio de condução; esta propriedade é avaliada por meio do Ensaio de Abatimento do Tronco de Cone (NBR 7223, 1993). A segunda, por sua vez, trata-se da propriedade do concreto e manter sua homogeneidade durante o bombeio e implica em dois outros conceitos: a exsudação e a segregação. A exsudação refere-se à tendência que o concreto tem de separar a água de mistura das partículas mais densas de cimento Portland e agregados, devido à floculação das partículas de cimento e conseqüente ação da gravidade movimentando-as para baixo e

comprimindo a água para cima. A segregação refere-se à tendência que o concreto tem de separar o agregado graúdo da argamassa.

Nas pastas para cimentação de poços de petróleo a avaliação das propriedades reológicas é mais rigorosa e precisa. Isto se deve ao fato do sistema não conter agregados, pois a dificuldade de realização de um ensaio de viscosidade no concreto é maior devido a presença de agregados de granulometria dispersa. O processo de exsudação é avaliado através da medida de água sobrenadante formada na superfície da pasta depois de decorrido um determinado tempo. Esta medida, realizada por meio do ensaio de água livre, é normalizada de acordo com a API SPEC 10B, assim como o processo de segregação por determinação da sedimentação com o uso do Tubo Decantador. O comportamento reológico das pastas de cimento Portland especial é avaliado pelo ensaio de reologia, através da determinação dos parâmetros reológicos e também normalizados pelo API SPEC 10B.

Via de regra, os modelos existentes de avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento Portland frescas são derivados do modelo desenvolvido por Newton para fluidos newtonianos. Os estudos reológicos abrangem vários aspectos da pasta de cimento, indo desde sua avaliação no estado fresco, até o estado endurecido, que é pouco usual. Neste caso, alguns modelos propostos tentam simular sistemas mecânicos análogos ao comportamento do cimento endurecido, como é o caso do modelo de Newton, do modelo pseudo-sólido, do modelo elasto-plástico, do modelo de Bingham, do modelo de Schwedoff, do modelo de Burgers e do modelo de St. Vénant (LIMA, 2006). Alguns destes modelos se prestam tanto para avaliação da viscosidade da pasta fresca como endurecida. Especificamente para pastas de cimento Portland Especial, dois modelos se destacam por representarem com mais fidedignidade o seu comportamento (NELSON, 1990), são eles o modelo de Bingham e o modelo de potência.

2.4.1 Viscosidade e tipos de fluidos

Viscosidade (μ) é a resistência interna oferecida por um fluido ao escoamento. Este fenômeno é atribuído às atrações entre as moléculas de um líquido e é uma medida de efeitos combinados de adesão e coesão aos efeitos de partículas em suspensão ao meio líquido. A viscosidade de um fluido é definida pelo quociente entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento como descrito na Equação 1.

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

Onde (τ) é a tensão de cisalhamento que por sua vez, é a força por unidade de área, expressa em Pa (lbf/100ft²), requerida para mover um fluido, a uma dada taxa de cisalhamento. A taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é expressa em s⁻¹ e representa a mudança na velocidade do fluido dividida pela largura do canal através do qual o fluido está se movendo em um fluxo laminar.

Fluido Newtoniano: é aquele em que a viscosidade é constante para determinadas pressão e temperatura, independente da taxa de cisalhamento.

Fluido Não-Newtoniano: é o fluido em que não existe uma constante de proporcionalidade fixa entre taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento.

a) Binghamiano ou plástico ideal

Teoricamente, o modelo de Bingham requer a aplicação de uma tensão mínima (τ_0), denominada de limite de escoamento, para que haja alguma deformação cisalhante. Como exemplos de fluidos plásticos podem-se citar espuma de extintores, emulsões, *catchup* de tomate e pastas fluidas de cimento. Nesse modelo são definidos dois parâmetros: viscosidade plástica e limite de escoamento, os quais são relacionados pela Equação 2.

$$\tau = VP \times \dot{\gamma} + LE \quad (2)$$

Em que (VP) é a viscosidade plástica, que representa a contribuição para a viscosidade de um fluido sob condições de fluxo dinâmicas.

Geralmente, a viscosidade plástica está relacionada ao tamanho, forma e número de partículas do fluido em movimento e é dada em mPa.s (cP), enquanto que o limite de escoamento (LE) é dado em Pa (lbf/100ft²), é um parâmetro independente de tempo e representa a força requerida para iniciar o fluxo, ou seja, é

o valor calculado da tensão de cisalhamento quando o reograma é extrapolado para o eixo das ordenadas para taxas de cisalhamento nulas ($\dot{\gamma} = 0$).

b) Fluido tixotrópico

Tixotropia é o termo utilizado para descrever o fenômeno caracterizado fisicamente pela formação de estado gel sob condições estáticas (repouso) do fluido e recuperação da fluidez quando sob condições dinâmicas, como ilustrado abaixo (figura 14).

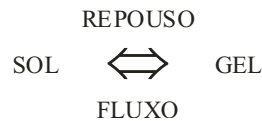


Figura 13- Formação do estado gel.

FONTE: MACHADO, 2002

A tixotropia em pastas de cimento deve-se ao mineral etringita, cujos cristais aciculares se depositam nas superfícies dos grãos de cimento, promovendo associação entre as partículas deste. A ruptura dessa rede cristalina, através de agitação, torna a pasta fluida. A Figura 14 ilustra o comportamento reológico de um fluido tixotrópico.

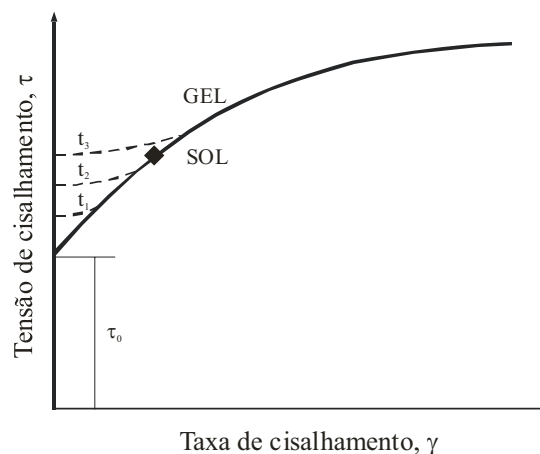


Figura 14 - Comportamento reológico de um fluido tixotrópico.

FONTE: MACHADO, 2002

A curva cheia da figura acima corresponde ao estado de plena agitação, portanto ao estado sol. As curvas tracejadas mostram a situação em que o fluido foi submetido ao repouso durante os tempos t_1 , t_2 e t_3 . De modo que a força resistiva devido ao estado gel desenvolvida durante o repouso, equivalente ao tempo t é conhecida por força gel e é dada pela diferença entre as forças géis inicial e final, como ilustrado pela Equação 3 (NELSON, 1990; MACHADO, 2002).

$$G_T = G_f - G_i \quad (3)$$

Força gel é uma medida dependente da VP e do LE de um fluido sob condições estáticas. Nos ensaios de pasta de cimento, a força gel é medida determinando-se as forças géis inicial (G_i) (indicativo da dificuldade que um fluido apresenta para reiniciar o movimento depois de uma parada de 10 s) e final (G_f) (indica a dificuldade que um fluido apresenta em reiniciar o movimento depois de uma parada de 10 minutos) (NELSON, 1990; MACHADO, 2002).

2.4.2 Propriedades Reológicas em Pastas de Cimento

O estudo das propriedades reológicas das pastas de cimento deve ser utilizado na determinação do modelo reológico que melhor descreve o escoamento da formulação, do regime de escoamento e na previsão de pressões geradas nas operações de cimentação e sua correção (principalmente nas operações de recimentação). Ao mudar de geometria de escoamento durante a injeção da pasta através da tubulação o sistema estará continuamente perdendo carga e somando pressões contra o fundo do poço e paredes da formação.

Essa condição é extremamente crítica, uma vez que, se ocorrerem excessos de crescimento das pressões anulares poderá se induzir perdas de circulação de difícil controle ou ainda a perda inevitável de fluido da pasta para formação acarretando, a depender da intensidade da ocorrência, no total desajuste dos valores reológicos otimizados em laboratório. Logo, ao se desenvolver um sistema, é requerido um ajuste fino das propriedades reológicas, através da utilização do modelo adequado à formulação da pasta.

A API SPEC 10B é utilizada como referência neste trabalho e estabelece valores máximos permitidos para viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE), gel inicial (G_i) e gel final (G_f), como ilustrado na Tabela 6 em pastas de cimento classe G para poços de petróleo.

Tabela 6 - Valores de referência para G_i , G_f , VP e LE de uma pasta de cimento classe G.

PARÂMETRO	VALOR			
	(mPa.s)	(cP)	(mPa.s)	(cP)
	27°C (80°F)		52°C (125°F)	
VP	55,0	55,0	55,0	55,0

PARÂMETRO	VALOR			
	(Pa)	(lbf/100ft ²)	(Pa)	(lbf/100ft ²)
	27°C (80°F)		52°C (125°F)	
LE	14,4 – 33,5	30,0 – 70,0	14,4 – 38,3	30,0 – 80,0
G_i	12,0	25,0	12,0	25,0
G_f	16,8	35,0	16,8	35,0

O controle da fluidez das pastas tem uma importância substancial devido às diferentes perdas de carga encontradas na trajetória do seu deslocamento (escoamento), sendo as mais críticas: escoamento tubular, através das tubulações na superfície; escoamento tubular, através do interior dos tubos de revestimento e escoamento anular entre o revestimento e a formação, frente ao meio poroso. Enquanto está sendo bombeada, a pasta não só estará passando por geometrias variadas, como também deverá vencer restrições ao escoamento imposto pelos acessórios de revestimento.

2.5 Determinação do volume de filtrado

Um parâmetro de importância ímpar na formulação de pastas de cimento é o controle do volume de filtrado. Quando partículas de cimento em uma

suspensão não estão completamente dispersas, elas interagem através de forças eletrostáticas, logo uma estrutura floculada se forma. Se o anular do poço é suficientemente estreito, o peso das partículas é transmitido para as paredes, conseqüentemente, a pasta acaba suportando o seu próprio peso. A habilidade das camadas superiores de acomodar água adicional é limitada; então, uma camada de água pode se formar no topo da pasta, denominada água livre. Esse fenômeno cria canais e altera a pasta ao longo da coluna (NELSON, 1990).

Nas pastas submetidas a compressão, o controle da formação de uma camada espessa em volta da formação se forma em função do teor de água expulsa da pasta de cimento para formação. O teste de controle de filtrado é um dos testes mais importantes para a formulação de uma pasta aditivada. Seus resultados controlam a passagem de fluidos da formação para o anular e da pasta para formação, podendo com isso provocar sérios problemas e danos estruturais ao poço (NELSON, 1990).

Existem vários aditivos controladores de filtrado, principalmente a base de polímeros, como látex e outros.

Capítulo 3

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Metodologia

Os fatores em estudo nesse trabalho se restringem à avaliação do efeito sinérgico dos aditivos de função dispersante utilizados na construção civil, juntamente com um anti-segregante de função semelhante a um controlador de volume de filtrado utilizado em pastas de cimento Portland Especial submetido a faixas de temperatura que correspondem a condições convencionais de utilização em poços de petróleo.

Para definição das variáveis independentes foi levado em consideração estudos anteriores, em que caracterizou-se pastas constituídas de cimento Portland classe especial, água e aditivos do tipo plastificante e superplastificante, a base de lignossulfonato, melamina e policarboxilato nas temperaturas na faixa de 27°C a 72°C. Neste trabalho os resultados demonstraram a grande eficiência e o poder dispersivo do policarboxilato, para faixa de temperaturas avaliada, nas concentrações acima de 1,30 Kg/m³ (0,010 gal/pé³). A conclusão deste estudo serviu de diretriz para avaliação do melhor dispersante, e faixa de concentração utilizado para adição do anti-segregante, a fim de se otimizar o melhor sistema contendo os dois aditivos.

Diante do contexto apresentado acima, a escolha dos materiais utilizados para realização do preparo das pastas de cimento se deu de acordo com as características apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Ensaio físicos e especificação para os materiais utilizados.

FONTE: Cimento Sergipe S.A. – CIMESA. Certificado de análises de cimento 10/2007.

MATERIAL UTILIZADO	ESPECIFICAÇÃO	ENSAIOS QUÍMICOS
CIMENTO POTY ESPECIAL	Finura retido # 325 (%): (16-20)	Perda ao fogo (%): 0,78
	Blaine (cm ² /g): (2800 – 3200)	CaO(%) (1,18); SO ₃ (%) (2,79); MgO (%) (3,57); Na ₂ O eq.(%) (0,61);
	Tempo de Pega (h:min): Início (2:30) e Fim (03:20)	C ₃ S (%) (54,2); C ₃ A (%) (6,80); 2C ₃ A + C ₄ AF (%) (23,6)
	Policarboxilato de alto peso molecular	pH: (5 - 7)
SUPERPLASTIFICANTE	Aspecto: líquido	Densidade (g/cm ³): (1,067 a 1,107)
	Cor: Castanho.	Viscosidade (mPa.s): (95-160)
	-	Sólidos (%): (28,5 a 31,5)
ANTI-ESPUMANTE	Silicone	pH: (6 - 8)
	Aspecto: líquido	Densidade (g/cm ³): (0,97 a 1,03)
	Cor: Branco	Viscosidade (mPa.s): (1600-3600)
	-	Conteúdo não-volátil (%): 49,0 – 52,0
ANTI-SEGREGANTE	Polímero de alto peso molecular	Densidade (g/cm ³): (0,98 - 1,00)
	Aspecto: pó	-
ÁGUA DESTILADA	Cor: Branco	-
	-	Densidade (g/cm ³): 0,9968

A utilização de um anti-espumante no preparo das pastas foi necessário devido à formação de espumas durante o processo de mistura dos aditivos, sendo sua função principal minimizar os erros durante a execução dos ensaios de reologia e volume de filtrado.

3.2 Variáveis independentes e dependentes

Para melhor análise e avaliação dos parâmetros estudados foram fixadas variáveis independentes, estas são citadas em síntese a seguir:

- **Peso específico:** foi fixado uma massa específica de $1,89 \text{ g/cm}^3$ ($15,8 \text{ lb/gal}$) para todas as pastas testadas, de acordo com a norma API RP 10B. A utilização desta densidade atende aos projetos de pasta de cimento, para cimentações do tipo primária e secundária;
- **Tempo e velocidade de mistura:** as misturas das pastas foram realizadas em duas etapas. A primeira, durante 15 s a 4.000 rpm, em que ocorre a misturas dos aditivos sólidos e líquidos em meio aquoso juntamente com o cimento. E a segunda, durante 35 s a 12.000 rpm, de acordo com as recomendações da norma API RP 10B;
- **Natureza do aditivo:** foi empregado dois tipos de aditivos, um com caráter dispersante a base de policarboxilato (superplastificante) e outro com característica semelhante ao aditivo utilizado como controlador de filtrado em pastas de cimento para poços petrolíferos, a base de CMC (anti-segregante);
- **Concentração do dispersante:** para as pastas foram empregadas 4 concentrações do dispersante, são elas, $2,60 \text{ Kg/m}^3$ ($0,02 \text{ gal/pé}^3$), $3,90 \text{ Kg/m}^3$ ($0,03 \text{ gal/pé}^3$), $5,20 \text{ Kg/m}^3$ ($0,04 \text{ gal/pé}^3$) e $5,82 \text{ Kg/m}^3$ ($0,045 \text{ gal/pé}^3$). Esta faixa de concentração é comumente utilizada em projetos de pastas de cimento para poços de petróleo. Concentrações acima do limite superior e inferior proposto neste trabalho provocam, respectivamente, efeito retardo e aumento de viscosidade nas pastas;
- **Concentração do anti-segregante:** para as pastas foram empregadas 6 concentrações do anti-segregante, variando-se de 0,30 % (BWOC) a 0,60 % (BWOC), com incremento de 0,05 % (BWOC). Esta faixa de concentração do aditivo foi empregada, devido elevado ganho de viscosidade apresentando a este tipo de polímero, quando em contato com meio aquoso, uma vez que suas cadeias longas provoca aumento das propriedades reológicas;

- **Temperatura:** as temperaturas foram escolhidas com base na continuidade do trabalho, já realizado com os superplastificantes no trabalho citada anteriormente. Estas temperaturas refletem os dados históricos encontrados de perfis de Gradiente Geológico versus médias de profundidades nas bacias sedimentares do Nordeste, em particular para as formações Açú, Alagamar, Jandaíra, Pendêcia e Embasamento. As temperaturas médias dos registradores de fundo para estes blocos estruturais podem variar de 27°C (80°F) a 71,1°C (160°F) com profundidade média de 500 m a 1.800 m. Neste trabalho, as propriedades avaliadas foram observadas nas temperaturas de 27,0°C (80°F), 41,7°C (107°F) e 56,1°C (133°F) correspondente a faixa de utilização média de profundidade de 500m a 1.800 m, estando esta média dependente do efeito provocado pela variação litológica das formações atravessadas e os gradientes geotérmicos correspondentes.

As variáveis dependentes avaliadas neste trabalho foram escolhidas de acordo com as propriedades citadas abaixo:

- Viscosidade plástica;
- Limite de escoamento;
- Géis inicial e final;
- Volume de Filtrado.

3.2 Cálculo de pasta

O cálculo das massas dos componentes das pastas de cimento foi formulado de acordo com as recomendações práticas da norma API RP 10B e baseado nas propriedades físicas dos aditivos e materiais empregados. A Tabela 8 mostra a composição das pastas avaliadas nas faixas de concentração dos aditivos proposto.

Tabela 8 - Composição das pastas preparadas com policarboxilato e anti-segregante.

Concentração de policarboxilato (l/m ³)	Concentração de anti-segregante (bwoc)	Composição das pastas (g)		
		água (g)	Cimento (g)	Anti-espumante (g)
2,60	0,30	350,88	765,43	1,10
2,60	0,35	350,48	765,44	1,10
2,60	0,40	350,09	765,45	1,10
2,60	0,45	349,69	765,46	1,10
2,60	0,50	349,30	765,47	1,10
2,60	0,55	348,91	765,48	1,10
2,60	0,60	350,62	765,32	1,10
3,90	0,30	350,23	765,33	1,10
3,90	0,35	349,83	765,34	1,10
3,90	0,40	349,44	765,35	1,10
3,90	0,45	349,05	765,36	1,10
3,90	0,50	348,65	765,37	1,10
3,90	0,55	348,26	765,38	1,10
3,90	0,60	349,98	765,22	1,10
5,20	0,30	349,58	765,32	1,10
5,20	0,35	349,19	765,24	1,10
5,20	0,40	348,79	765,25	1,10
5,20	0,45	348,40	765,26	1,10
5,20	0,50	348,01	765,27	1,10
5,20	0,55	347,61	765,28	1,10
5,20	0,60	349,65	765,17	1,10
5,82	0,30	349,26	765,32	1,10
5,82	0,35	348,86	765,19	1,10
5,82	0,40	348,47	765,20	1,10
5,82	0,45	348,08	765,21	1,10
5,82	0,50	347,68	765,22	1,10
5,82	0,55	347,29	765,23	1,10
5,82	0,60	350,48	765,42	1,10

3.3 Preparação das pastas

Na preparação das pastas, a amostra de cimento utilizada foi caracterizada e submetida a um processo de peneiramento prévio por meio de uma peneira de #20 (Mesh), desta forma obteve-se uma padronização na utilização deste material, evitando-se irregularidades na amostragem causadas pela presença de

contaminantes. Os aditivos avaliados foram amostrados em uma única batelada, objetivando-se, assim a representatividade dos testes.

A figura 15 encontra-se representado o fluxograma da metodologia utilizada e na Tabela 9 o resumo dos equipamentos e testes realizados na execução dos ensaios propostos neste trabalho.

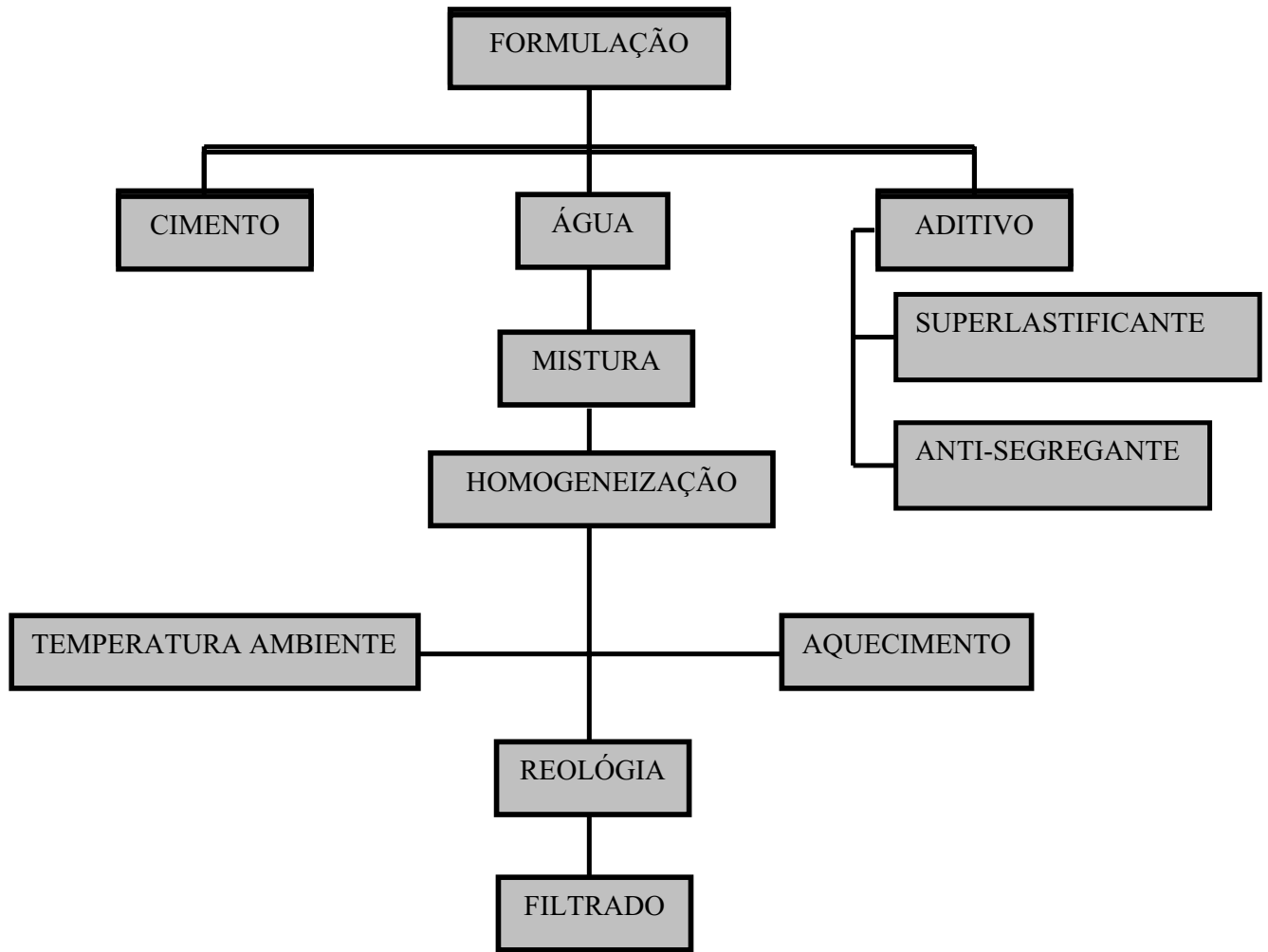


Figura 15 – Fluxograma da metodologia utilizada.

Tabela 9 - Resumo dos ensaios e equipamentos utilizados.

TESTE	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	NORMA APLICADA	CARACTERÍSTICAS	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL
1-PREPARAÇÃO	Misturador de palheta Chandler modelo 30-60	API SPEC 10B	Rotação de uso 4.000 e 12.000 rpm	<ol style="list-style-type: none"> 1. Realiza mistura dos componentes utilizados na mistura; 2. Pesado água mais anti-espumante e o aditivo superplastificante para a realização de uma breve mistura; 3. Realizada a mistura a uma velocidade inicial de 4.000 rpm \pm 200 rpm, lançando o cimento em 15 s a velocidade constante; 4. Após pré-mistura da água/aditivos e cimento, manteve-se agitação a uma velocidade alta 12.000 rpm \pm 500 rpm durante 35 s.
2-HOMOGENEIZAÇÃO	Consistômetro atmosférico Chandler mod. 1280	API SPEC 10B	Rotação de uso 150 rpm	<p>Realizado após a mistura, onde as pastas são homogeneizadas;</p> <p>Homogeneização ocorreu por 20 min a 150 rpm \pm 15 rpm;</p> <p>Temperatura inicial de 27°C e final de acordo com temperatura de ensaio;</p> <p>Taxa de aquecimento de 0,75°C/min para Temperatura final de 41,7°C e 1,47°C/min para temperatura final de 56,1°C;</p>
3-DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS	Viscosímetro rotativo Chandler modelo 3500	API SPEC 10B	-	<p>Realizado no copo do viscosímetro, após homogeneização;</p> <p>Efetuada leituras nas rotações de 3 rpm, 6 rpm, 10 rpm, 20 rpm, 30 rpm, 60 rpm, 100 rpm, 200 rpm e 300 rpm, de maneira ascendente e descendente, com intervalos de 10 s entre as leituras;</p> <p>Calculou-se os valores médios das duas medidas;</p> <p>Após a última leitura de 3 rpm, aumentou-se a velocidade do rotor para 300 rpm, mantendo-a por 1 min. Em seguida, o motor foi desligado e após 10 s, o mesmo foi novamente acionado a 3 rpm, registrando-se a deflexão máxima observada, que é denominada de gel inicial (G_i);</p> <p>Desligou-se mais uma vez o motor por 10 min, no fim dos quais o motor foi novamente ligado, registrando-se a deflexão máxima observada, denominada de gel final (G_f).</p>
4-DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE	Balança de lama	API SPEC 10B	Pressurizada	Medido após mistura da pasta em balança de lama para confirmar densidade calculada.
5-DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE FILTRADO	Filtro Press Fann HPHT série 387	API SPEC 10B	Peneira com filtro, de abertura 44 μ m	Medido após homogeneização a pressão constante de 70,30 Kgf/cm ² (1000 Psi); Retirado após 30 min, após filtragem da água livre ou desidratação da pasta.

Capítulo 4

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, encontram-se os resultados obtidos durante a realização dos ensaios, seguido de suas respectivas discussões.

4.1 Comportamento das propriedades

4.1.1 Viscosidade plástica

Na Figura 16 foi observado o efeito da adição do anti-segregante avaliado na temperatura de 27°C. Este aditivo provocou uma evolução no valor da viscosidade das pastas com concentrações de 5,20 l/m³ e 5,82 l/m³ do policarboxilato. Para concentrações inferiores do superplastificante, a propriedade analisada apresentou valores elevados de viscosidade plástica, fora da escala do gráfico. Para concentrações acima de 0,55 (bwoc) não obteve-se valores para propriedade avaliada. Este comportamento é esperado para adição de polímeros de alto peso molecular em pastas com densidade 1,89 g/cm³ (15,8 lb/gal) utilizados em temperaturas próximo de 27,0°C (80°F) (NELSON, 1990).

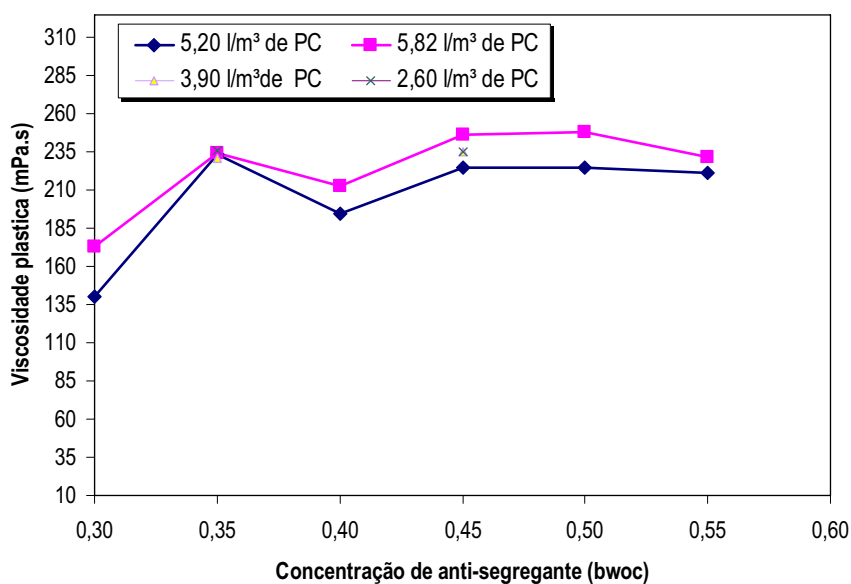


Figura 16 - Viscosidade plástica do sistema polycarboxilato e anti-segregante a 27°C (80°F).

Os valores de viscosidade plástica das pastas aditivadas com anti-segregante nas temperaturas de 41,7°C (107°F) e 56,1°C (133°F), ver Figuras 17 e 18, apresentaram valores inferiores na faixa de concentração de 0,30 a 0,45 bwoc do polieletrólito utilizado, quando comparados as medidas realizadas na temperatura de 27°C (80°F). Esta redução inicial na propriedade avaliada pode ser explicada pelo efeito lubrificante entre as partículas de cimento dispersas no meio aquoso, otimizada face ao aumento da temperatura. Tal efeito foi comprometido devido ao aumento da adição do anti-segregante, resultando em valores crescentes de viscosidade plástica devido a um maior volume de água necessária para solubilizar as moléculas do polímero.

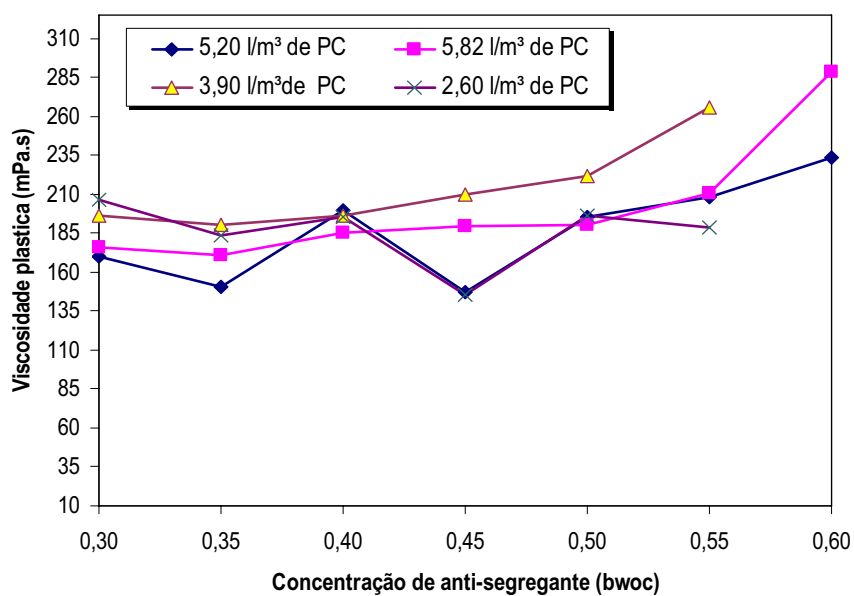


Figura 17 - Viscosidade plástica do sistema policarboxilato e anti-segregante a 41,7°C (107°F).

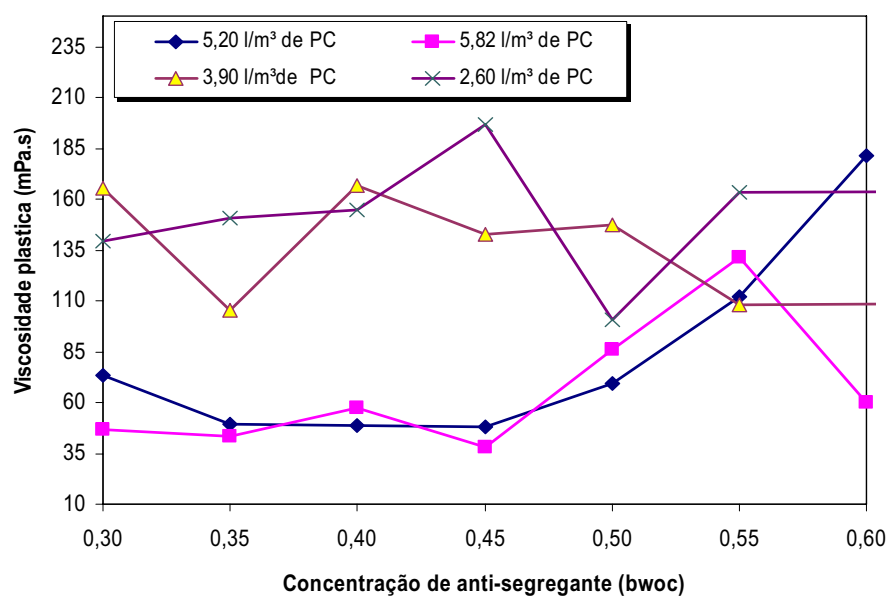


Figura 18 - Viscosidade plástica do sistema policarboxilato e anti-segregante a 56,1°C (133°F).

4.1.2 Limite de escoamento

Foi observado, de acordo com as Figuras 19, 20 e 21 que a adição do anti-segregante não provocou aumento significativo no limite de escoamento das pastas contendo concentrações fixas de superplastificante da ordem de 5,20 l/m³ a 5,82 l/m³, para temperaturas acima da ambiente. Para concentrações menores que 5,20 l/m³ analisada na temperatura de 27°C (80°F) observou-se aumento da propriedade, além da incerteza na medição provocada por leituras pontuais e limitado à concentração de 0,55 (bwoc) do polieletrólito. Para as temperaturas de 41,7°C (107°F) e 56,1°C (133°F) observou-se baixos valores nas leituras do limite de escoamento das pastas analisadas. Essa redução foi influenciada pelo uso do policarboxilato, uma vez que a adsorção de suas partículas ao do cimento provoca o impedimento da difusão da água e íons cálcio na interface cimento/solução e assim retarda a precipitação e floculação de faces hidratadas do cimento responsáveis pelo aumento da viscosidade nas primeiras horas de hidratação do material. Foi notado, ainda, que a propriedade analisada apresenta uma tendência crescente de aumento para concentrações acima de 0,45 (bwoc) do anti-segregante, e que o sistema apresenta estabilidade e valores mínimos para concentrações entre 0,40 (bwoc) e 0,45 (bwoc) nas temperaturas estudadas.

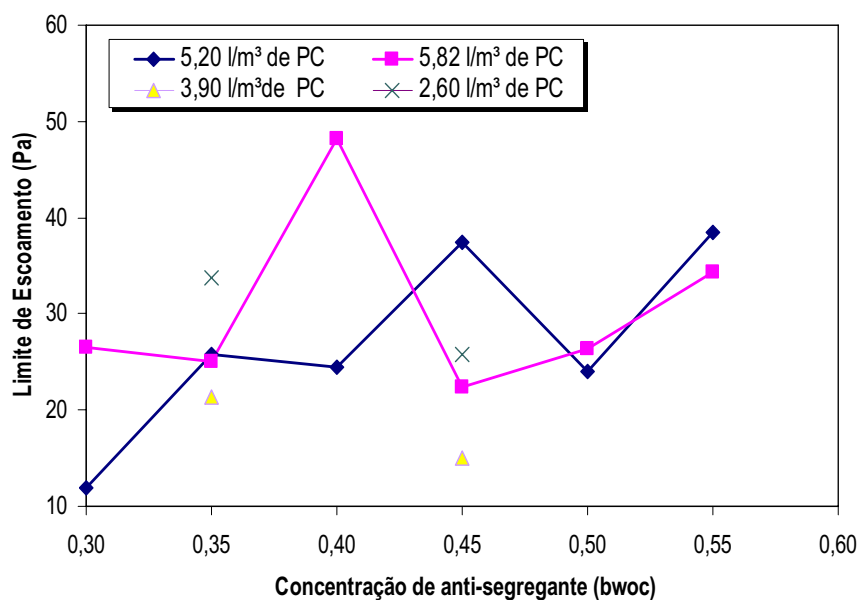


Figura 19 - Limite de escoamento do sistema policarboxilato e anti-segregante a 27°C (80°F).

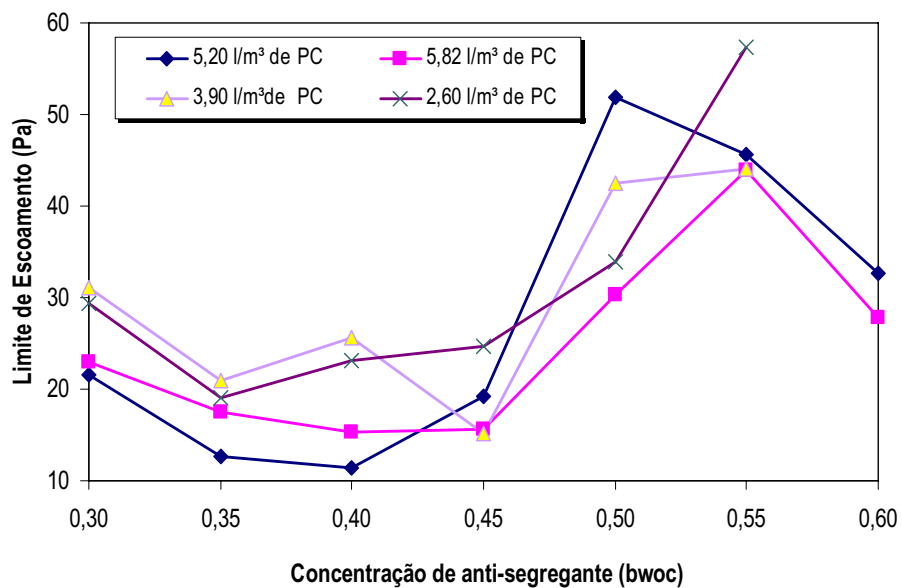


Figura 20 - Limite de escoamento do sistema policarboxilato e anti-segregante a 41,7°C (107°F).

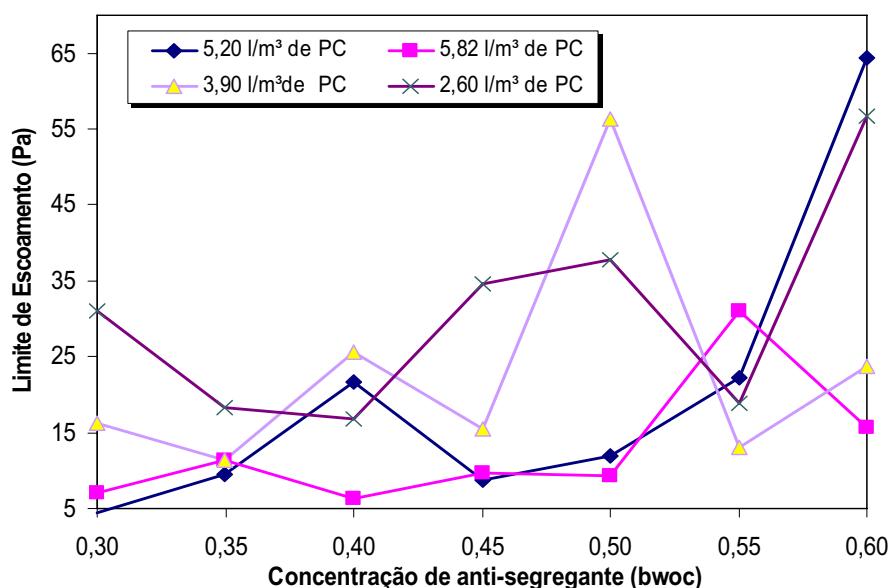


Figura 21 - Limite de escoamento do sistema policarboxilato e anti-segregante a 56,1°C (133°F).

4.1.3 Gel inicial

Foi observado nas pastas analisadas que a adição do anti-segregante não promoveu aumento significativo nesta propriedade. Este comportamento pode ser explicado pelo princípio de funcionamento do superplastificante empregado. Este mecanismo se concentra no efeito estéreo, definido como a separação das partículas de cimento Portland promovida pela introdução do policarboxilato. As partículas, nesta situação, permanecem separadas impedindo que a hidratação se desenvolva mesmo durante o período da leitura da força gel. Entretanto, pela análise das Figuras 22, 23 e 24, observa-se que para valores inferiores às concentrações de 5,20 l/m³ do superplastificante face adição do anti-segregante é comprometida, tornando-se inviável o seu emprego a temperatura ambiente devido aos altos valores de força gel apresentados. Para temperaturas de 41,7°C (107°F) e 56,1°C (133°F) o seu uso não é comprometido em todas as concentrações fixas do superplastificante. Observou-se também que para todas as temperaturas avaliadas existe uma faixa de concentração de 0,40 a 0,45 (bwoc), onde a propriedade avaliada não é comprometida permitindo o enquadramento dos valores próximos dos praticados

pela indústria do petróleo. Concentrações acima de 0,45 (bwoc) do aditivo em adição aumentam o valor da força gel.

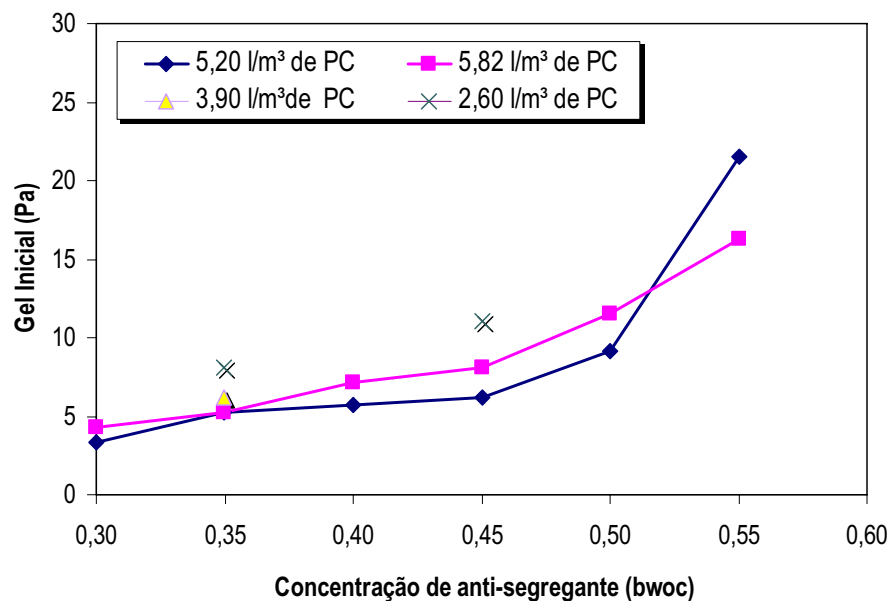


Figura 22 - Gel inicial em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 27°C (80°F).

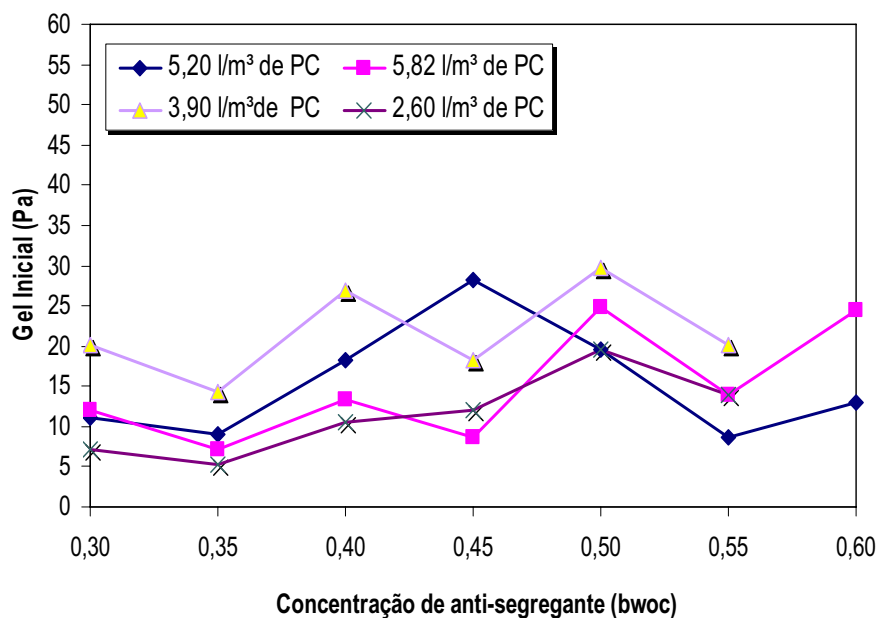


Figura 23 - Gel inicial em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 41,7°C (107°F).

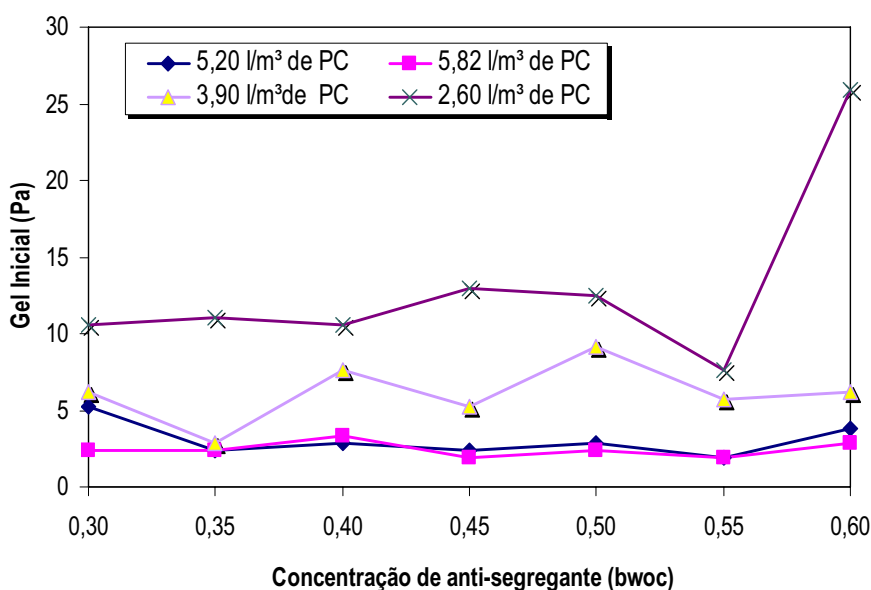


Figura 24 - Gel inicial em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 56,1°C (133°F).

4.1.4 Gel final

Semelhante ao comportamento observado para as medidas da força de gel inicial, a propriedade avaliada, mediante avaliação das Figuras 25, 26 e 27, não apresentou variação significativa. Foi observado também, que para valores inferiores às concentrações de 5,20 l/m³ do superplastificante face adição do anti-segregante, seu uso torna-se impraticável quando avaliado à temperatura ambiente, pois os valores obtidos são elevados. Já para temperaturas de 41,7°C (107°F) e 56,1°C (133°F) seu emprego não é comprometido em todas as concentrações fixas do superplastificante. Concentrações acima de 0,45 (bwoc) do aditivo aumentam o valor da força gel. Foi notado, ainda, que não houve formação do estado gel, com manutenção do estado sol em condição estática, o que pode ser interpretado como maior permanência em repouso das pastas sem alteração nos seus respectivos valores de viscosidade. Este mecanismo pode ser explicado pelo efeito estéreo definido como a separação das partículas de cimento Portland promovida pela introdução do policarboxilato no sistema sem a redução do seu desempenho com

adição do polieletrólito resultando em uma estabilização do sistema nas temperaturas avaliadas.

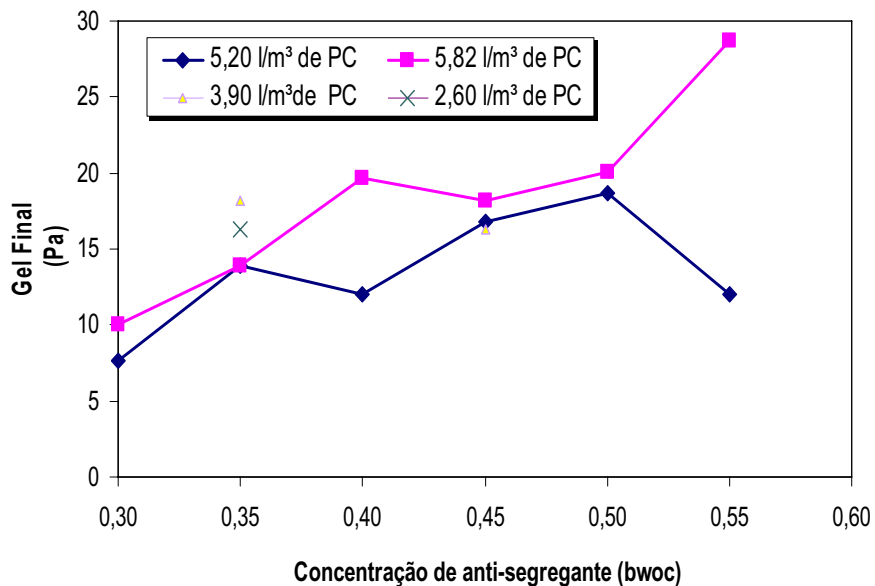


Figura 25 - Gel final em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 27°C (80°F).

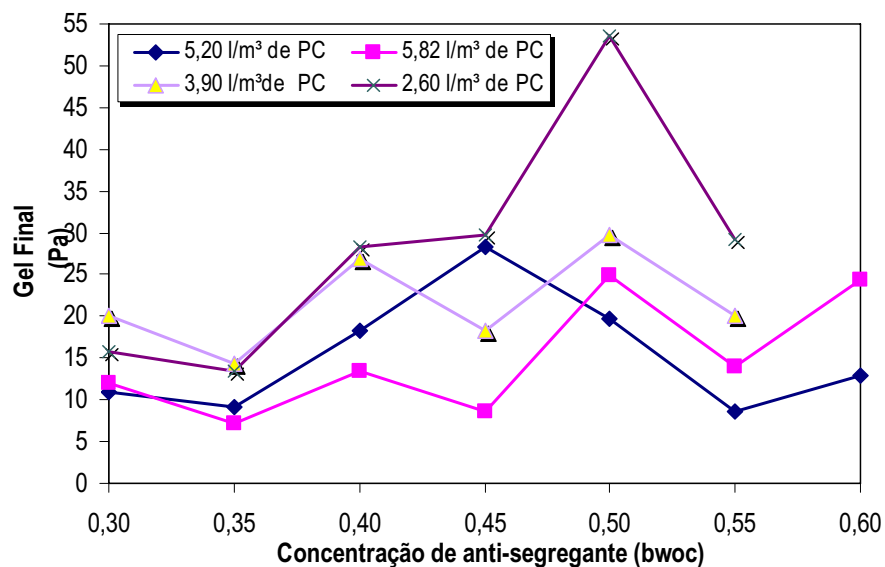


Figura 26 - Gel final em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 41,7°C (107°F).

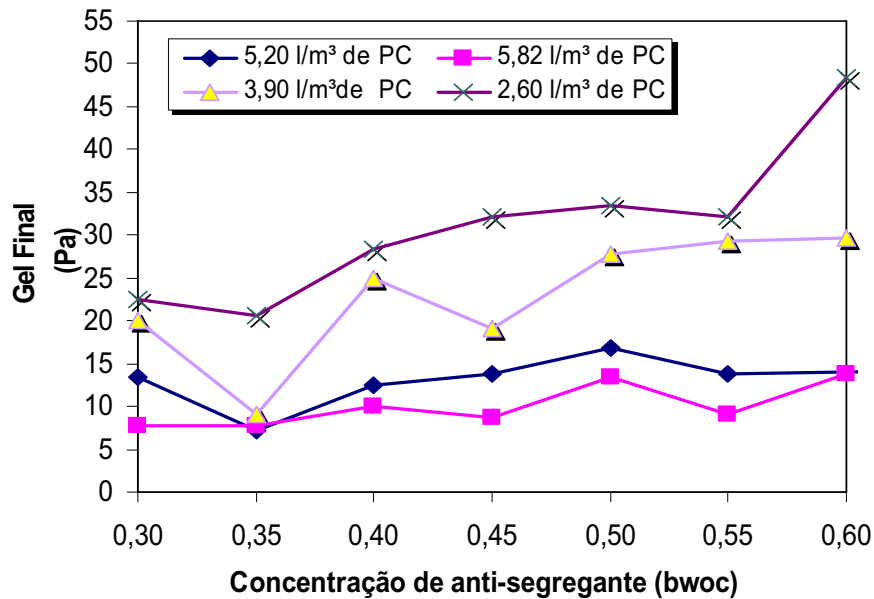


Figura 27 - Gel final em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 56,1°C (133°F).

4.1.5 Volume de filtrado

Foi observado nas pastas aditivadas com anti-segregante uma redução nos valores de filtrado para concentrações do policarboxilato de 5,20 l/m³ e 5,82 l/m³ a temperatura ambiente, conforme ilustrado na Figura 28. Esta redução promovida pela adição do polieletrólito foi resultado da boa solubilização do polímero aniônico no meio, aliado ao efeito estéreo do superplastificante. As curvas de desempenho para as pastas com concentrações inferior a 5,20 l/m³ do superplastificante não foram plotadas, devido aos altos valores de viscosidade plástica apresentado pelo sistema, sendo verificado apenas resultados pontuais inconsistentes.

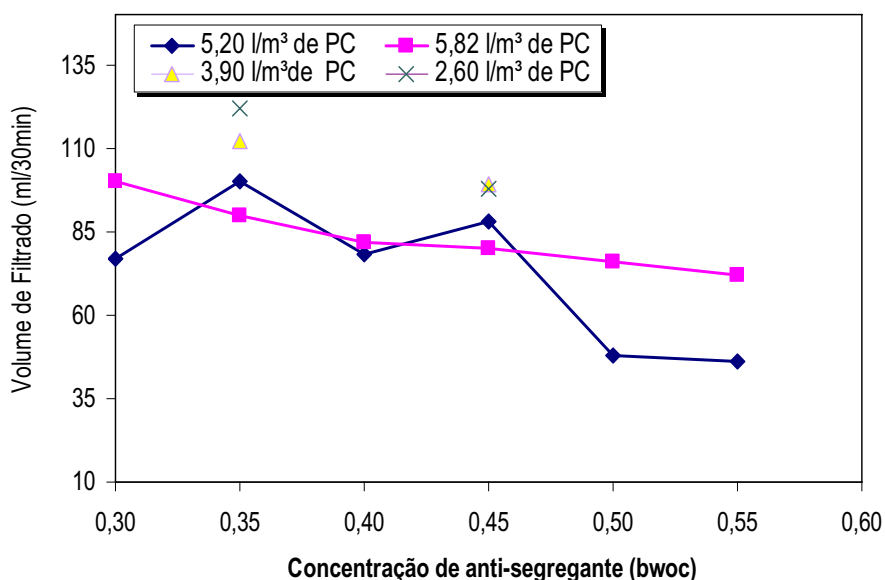


Figura 28 - Volume de filtrado em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 27°C (80°F).

Para as temperaturas de 41,7°C (107°F) e 56,1°C (133°F), ver Figuras 29 e 30, observou-se que a adição do anti-segregante continuou a reduzir o volume de filtrado das pastas. Observou-se, ainda, que houve uma dispersão nos resultados analisados na temperatura de 56,1°C (133°F), em que tal fenômeno pode estar associado à limitação do uso do aditivo como controlador de filtrado a temperaturas acima de 41,7°C (107°F). O aumento da temperatura pode provocar a aceleração das reações de hidratação do cimento, resultando em uma desestabilização iônica do meio provocada pelo aumento dos íons (Ca^+) e (OH^-) na fase líquida. O aumento destes íons pode resultar na neutralização dos grupos funcionais das cadeias poliméricas do anti-segregante, ocasionando o fechamento dessas cadeias e neutralizando parcialmente seu desempenho no meio aquoso.

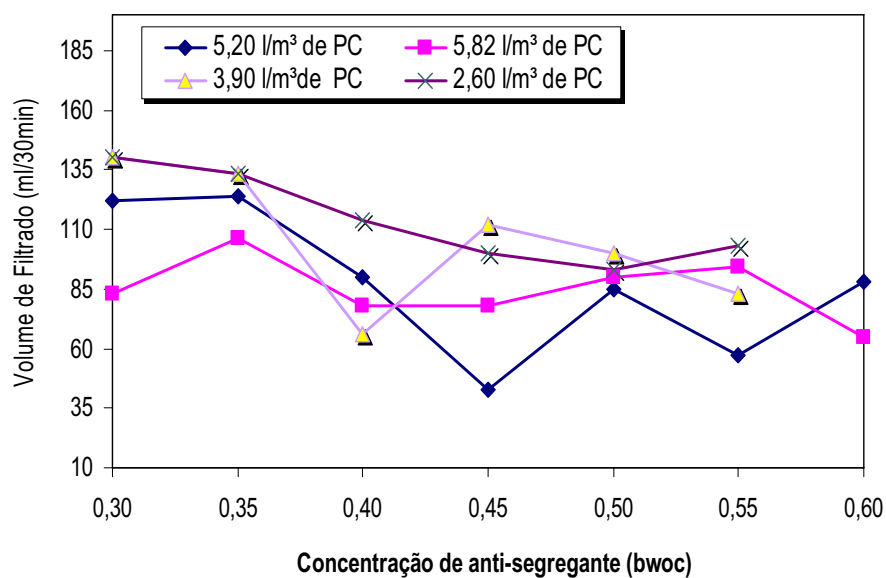


Figura 29 - Volume de filtrado em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 41,7°C (107°F).

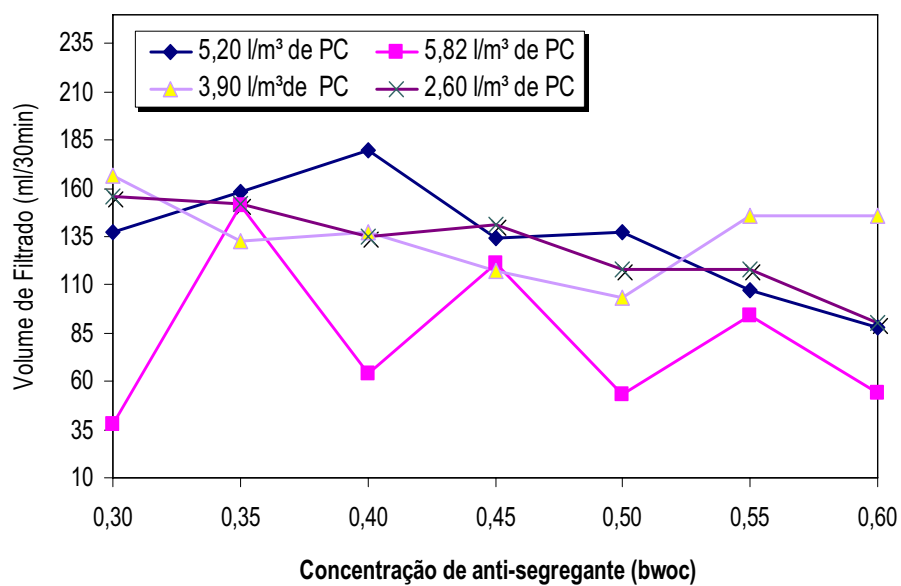


Figura 30 - Volume de filtrado em pastas do sistema policarboxilato e anti-segregante a 56,1°C (133°F).

4.2 Correlação das propriedades avaliadas

Observando-se as propriedades avaliadas nas temperaturas de ensaio, verificou-se que existem concentrações ótimas de policarboxilato que resultam em um melhor desempenho do sistema. Nas Figuras 31, 32 e 33 foram plotados gráficos para correlacionar a viscosidade plástica versus volume de filtrado nas temperaturas de 27°C (80°F), 41,7°C (107°F) e 56,1°C (133°F), utilizando as concentrações de 5,20 l/m³ e 5,82 l/m³ do policarboxilato. O objetivo desta nova avaliação é determinar as faixas de melhor desempenho nas temperaturas propostas. As demais propriedades, como limite de escoamento e forças géis não foram correlacionadas nesta análise devido os baixos valores apresentados para as concentrações de 5,20 l/m³ e 5,82 l/m³ do aditivo.

Analisando e correlacionando as figuras a seguir, observou-se que existe uma faixa de utilização ótima, em que o desempenho do anti-segregante como controlador de filtrado na concentração constante de 5,20 l/m³ do superplastifinate apresenta valor inferior a 100 ml/30min face utilização da concentração de 0,40 a 0,45 (bwoc) do produto para as temperaturas avaliadas. O desempenho da propriedade principal nesta faixa de concentração resultou em um aumento da viscosidade plástica para as temperaturas inferiores a 56,1°C (133°F) este chamada de efeito secundário do aditivo. Este último explicado pelo mecanismo de solubilização do polieletrólito, incrementando aumento na viscosidade do sistema em função do aprisionamento das moléculas de água entre as cadeias do polímero solvatado. Para a temperatura de 56,1°C (133°F) e concentração limite de 0,045 (bwoc) do polieletrólito, observa-se o efeito contrário, em que o polímero libera água para o meio como resultado da sua redução superficial devido neutralização dos grupos funcionais da cadeia pelo aumento da concentração do íon (Ca⁺) na fase líquida, reduzindo a viscosidade plástica nesta temperatura.

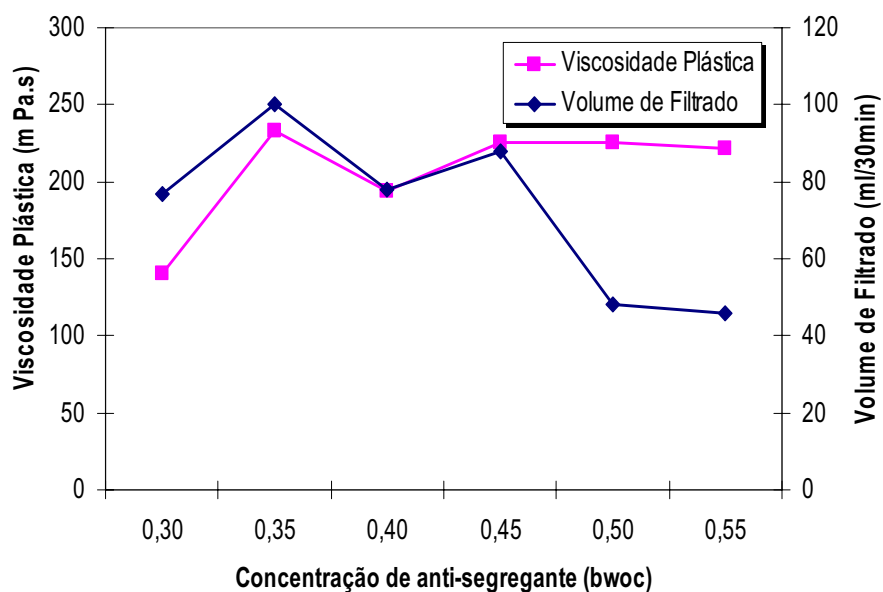


Figura 31 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando 5,20 l/m³ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de 27°C (80°F).

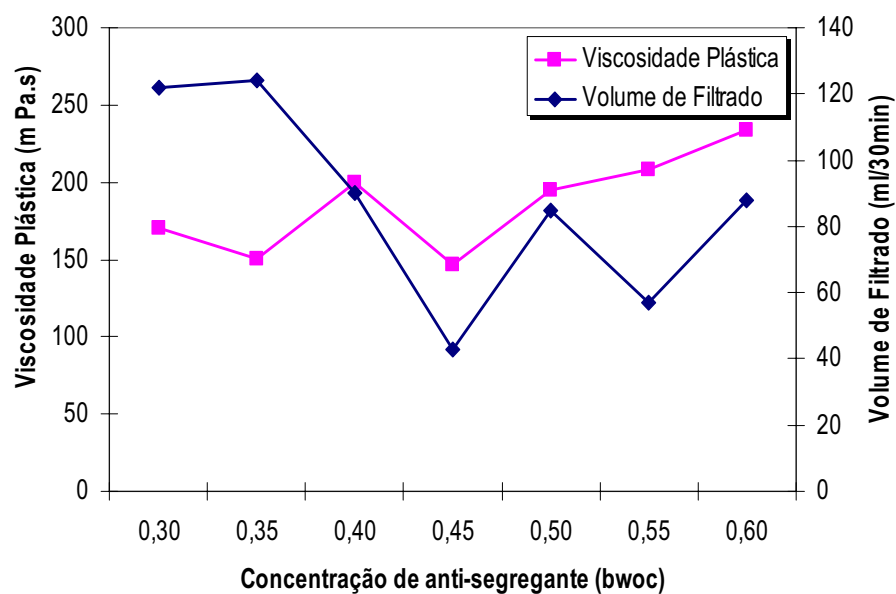


Figura 32 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando 5,20 l/m³ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de 41,7°C (107°F).

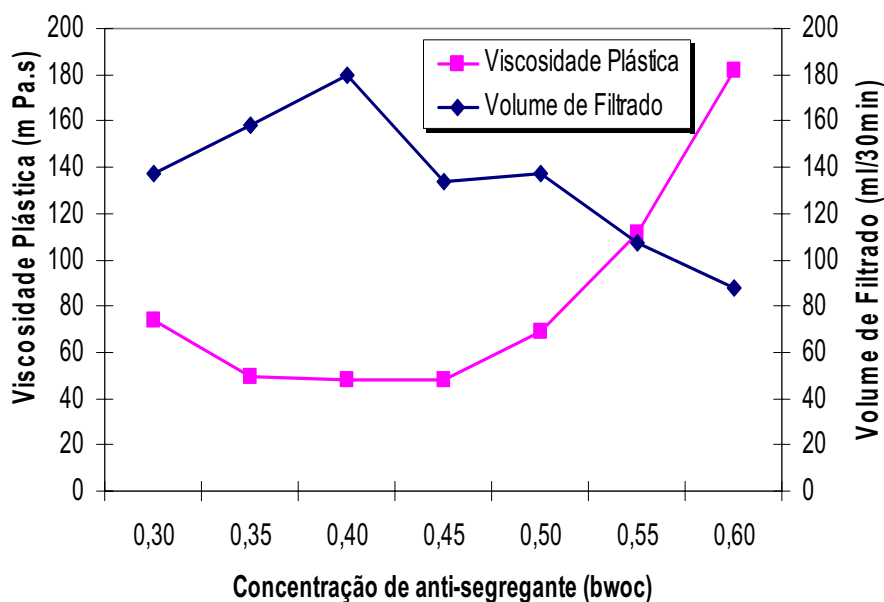


Figura 33- Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando 5,20 l/m³ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de 56,1°C (133°F).

Analisando as Figuras 34, 35 e 36 observa-se que existe uma tendência de redução dos valores de filtrado e viscosidade plástica quando empregado concentração de 5,82 l/m³ do superplastificante, resultado do forte efeito prolongado do policarboxilato.

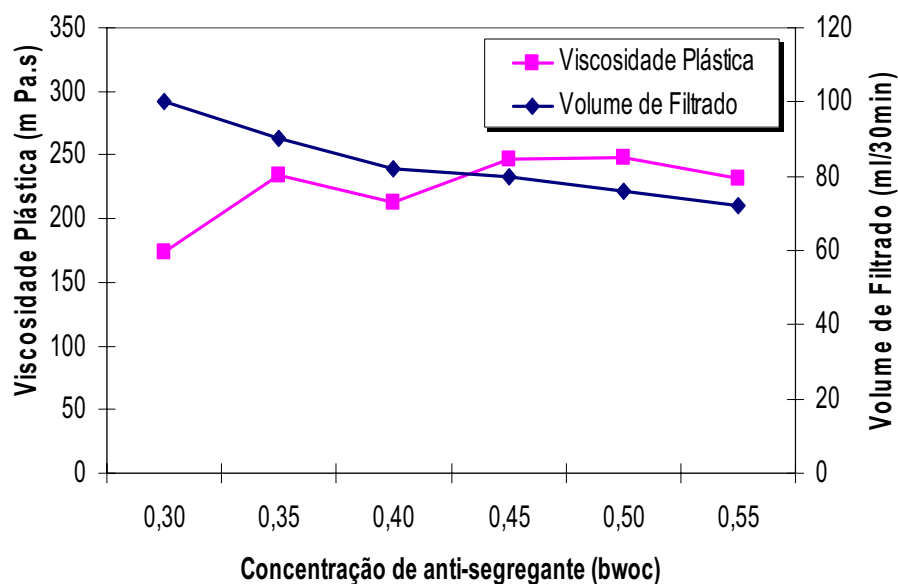


Figura 34 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando 5,82 l/m³ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de 27°C (80°F).

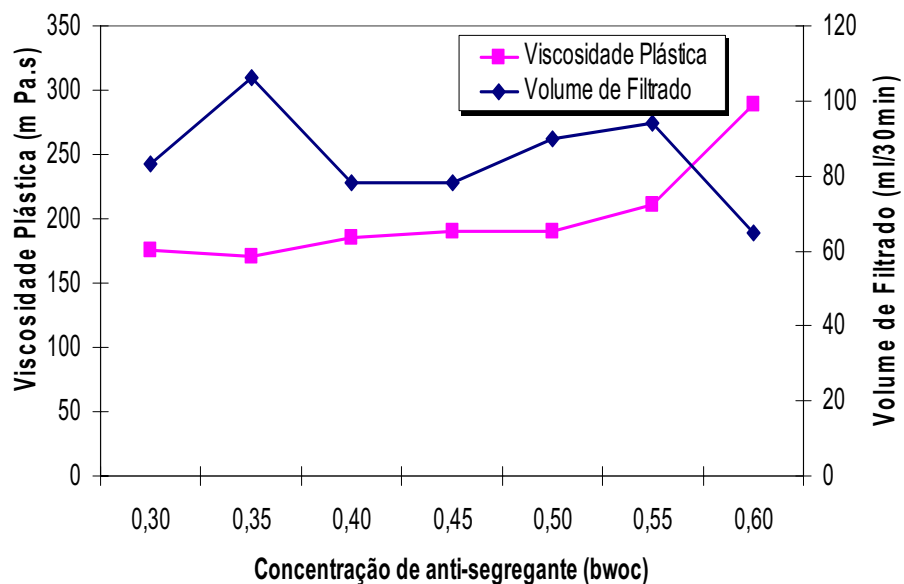


Figura 35 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando $5,82 \text{ l/m}^3$ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de $41,7^\circ\text{C}$ (107°F).

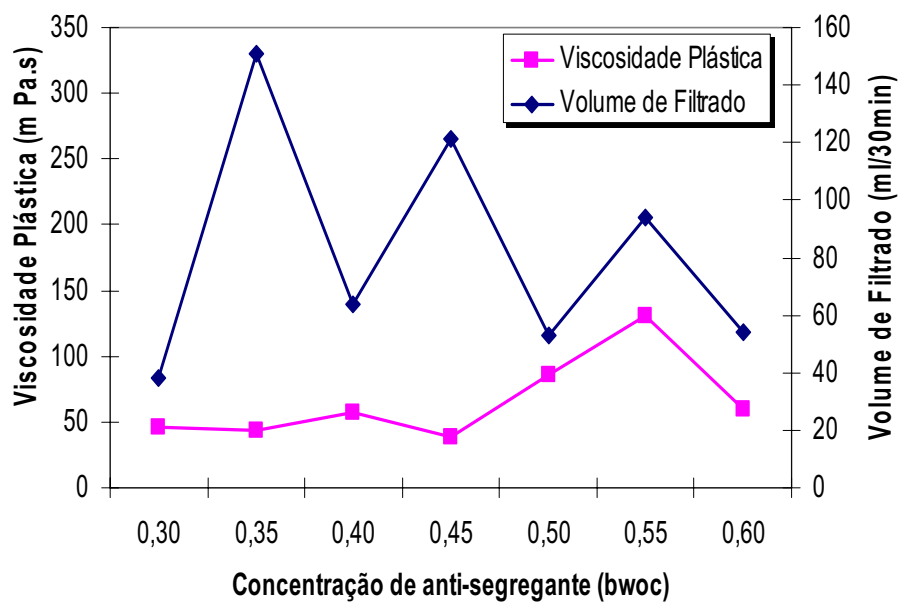


Figura 36 - Avaliação da viscosidade plástica do sistema utilizando $5,82 \text{ l/m}^3$ de policarboxilato versus volume de filtrado na temperatura de $56,1^\circ\text{C}$ (133°F).

A Tabela 10 apresenta um resumo das pastas otimizadas nas temperaturas de 27,0°C (80°F), 41,7°C (107°F) e 56,1°C (133°F), relacionando as propriedades avaliadas frente aos padrões recomendados pela API SPEC 10B na utilização de pastas de cimento especial para poços de petróleo. Nesta, pode-se avaliar o desempenho do aditivo estudado frente a propriedade principal, a saber, controle de filtrado, e avaliar, também, seus efeitos secundários na viscosidade plástica, limite de escoamento e na força gel na faixa de concentração de 0,40 a 0,45 (bwoc) de adição do anti-segregante estudado, utilizando 5,20 l/m³ e 5,82 l/m³ do superplastificante. Como pode ser visto na tabela a seguir os valores de filtrado apresentam valores que correspondem aos praticados pela norma em referência. A viscosidade plástica analisada, também, apresenta valores correspondentes a norma, quando correlacionados a temperatura de 56,1°C (133°F). Para temperaturas inferiores os valores observados apresentam aumento considerável. Observa-se, ainda, que as forças géis apresentaram valores pouco variáveis para todas as temperaturas avaliadas, assim com o limite de escoamento.

Tabela 10 - Correlação das propriedades das pastas aditivadas com anti-segregante.

Anti-segregante (bwoc)	Super. (l/m ³)	Filtrado (ml/30min)	VP (mPa.s)	LE (Pa)	Gi (Pa)	Gf (Pa)
27°C (80°F)						
0,40	5,20	78	194,3	24,46	5,75	11,97
0,45		88	225,15	37,49	6,23	16,76
0,40	5,82	82	212,42	48,2	7,18	19,64
0,45		80	246,87	22,41	8,14	18,20
41,7°C (107°F)						
0,40	5,20	90	199,6	11,36	15,0	18,20
0,45		43	147,1	19,29	10,06	28,26
0,40	5,82	78	185,34	15,28	5,27	13,41
0,45		78	189,85	15,68	4,79	8,62
56,1°C (133°F)						
0,40	5,20	180	48,34	21,68	2,85	12,45
0,45		134	48,03	8,69	2,39	13,89
0,40	5,82	64	57,03	6,28	3,35	10,06
0,45		121	38,27	9,71	1,92	8,62
27°C (80°F)						
API SPEC 10B		50 - 120	55	14,4 - 33,5	12	16,8
52°C (125,6°F)						
API SPEC 10B		50 - 120	55	14,4 - 38,3	12	16,8

Capítulo 5

5 CONCLUSÕES

Diante do exposto neste documento conclui-se que a aditivação de pastas de cimento com superplastificantes, aliado a um anti-segregante com função de controlador de filtrado, altera o comportamento reológico das pastas, bem como seu volume de filtrado. Porém, existe uma faixa de trabalho, em que o anti-segregante apresenta um conjunto de propriedades ótimas para as temperaturas estudadas. Foi observado que concentrações superiores a 0,45 (bwoc) do aditivo proporciona um aumento nas propriedades reológicas estudadas, tornando inviável o seu uso nestas concentrações. Pelos resultados obtidos, foi notado que:

- Não foram obtidos resultados conclusivos com adição do anti-segregante em concentrações acima de 0,55 (bwoc) em todas as faixas de temperatura estudadas, devida alta viscosidade verificada nas pastas;
- Foi notado para temperaturas acima da ambiente uma redução das propriedades reológicas até o limite de concentração de 0,45 (bwoc);
- A utilização do superplastificante nas concentrações propostas resultou em uma otimização observada para as concentrações de 5,20 l/m³ e 5,82 l/m³ devido ao melhor desempenho do sistema proposto;
- O aumento da temperatura provocou uma redução no desempenho do aditivo utilizado como controlador de filtrado;
- Para todas as faixas de concentração estudadas obteve-se um controle do volume de filtrado como função principal do aditivo, porém o aumento de sua concentração provocou reações secundárias nas propriedades reológicas aumentado-as;
- A utilização do policarboxilato como agente dispersante mostrou-se eficaz para as condições de teste. Este aditivo promoveu o aumento da fluidez, redução da viscosidade plástica e limite de escoamento para as concentrações estudadas;

Foi concluído que para o sistema contendo superplastificante, aliado a um anti-segregante utilizado na construção civil com a finalidade de manter a consistência dos concretos utilizados em regiões aquáticas apresentou excelente desempenho no sistema. A função principal do produto foi cumprida, porém deve ser ajustada para concentrações elevadas de dispersante. Esse aumento de superplastificante em pastas de cimento pode provocar o retardamento em pastas de cimento utilizadas em temperaturas de circulação inferior a 60°C (140°F). Porém o estudo do comportamento sistêmico das pastas apresentadas resultou na obtenção de pastas, que poderão ser otimizadas face estudos em trabalhos futuros de outras propriedades intrínsecas a sua utilização em operações de campo.

REFERÊNCIAS

AİTCIN, P. C. High performance concrete. London: E&FN SPON, 1998, 569 p.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Spec 10: API SPEC 10B – Recommended Practice for Testing Well Cements, 2000(b).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test method for slump of Portland cement concrete. Philadelphia: ASTM, 1993; C 143 - 93.

APPLEBY, S and Wilson, A. *Permeability and Suction in Setting Cement, Chemical Engineering Science*, v. 51, p.251-267. 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Concreto – Determinação da Consistência pelo Abatimento do Tronco de Cone. NBR 7223. Rio de Janeiro: 1993.

AURIZÔNIA PETRÓLEO. Fundamentos, Técnicas e Orçamentos na Indústria do Petróleo. Natal-RN, 2007

BARBOSA, Normando Perazzo. Concreto de alto desempenho. João Pessoa: CEFET-PB, 1998.

BEZERRA U. T. Propriedades mecânicas e reológicas de sistema quitosana-cimento portland na cimentação de poços de petróleo, 2006.

BORCAN, V. G. C. and GANDY, R. *Well cementing method using AM/AMPS fluid-loss additive blend*, US PATENT 4.632.186, 1986.

CAMPOS, G. Procedimentos e métodos de laboratoriais destinados à cimentação de poços de petróleo. Rio de Janeiro, 2002.

CIMESA – Boletim Técnico e Controle de Qualidade, CIMESA SERGIPE S.A. 10.2007.

COLLEPARDI, S. *et al.* Mechanisms of action of different superplasticizers for high performance concrete. Gramado. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH-PERFORMANCE CONCRETE, AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES. 2. Proceedings. p. 503-523, 1999.

DRANSFIELD, J.M. *Tendências modernas no uso e desenvolvimento de aditivos para concreto*. São Paulo. Instituto de Engenharia de São Paulo. Ago, 2000. Palestra Técnica. São Paulo. 2000.

FYTEN, G. C.and GETZLAF, D.A. *Methods of cementing and cement compositions containing a polymeric cement cohesion additive*. US PATENT 6.295.000 (2006), 2006.

GARCIA, R. Introdução a polímeros utilizados na indústria do petróleo, 2007

GENTIL, V. Corrosão, 5ed, Ed. Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, 2007

HARTMANN, C. T. *Avaliação de aditivos superplastificantes base policarboxilatos destinados a concretos de cimento Portland*. 2002. 210 f. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

LEA`S: *chemistry of cement and concrete*. Elsevier Butterworth-Heinemann. 5 th edition. 1998.

LIMA, F. M. *Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo com adição de plastificante*, 2006.

MACHADO, J.C.V. *Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo*. Editora Interciência: Petrobras. Rio de Janeiro, 2002.

MAILVAGANAM, N. P. Admixture compatibility in special concrets. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH-PERFORMANCE CONCRETE, AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES. 2. Gramado. Brasil. 1999. Proceedings.

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

MOTA, A. L. N. *Estudo de cimentação e estimulação de poços de petróleo*. 2003. 48 p. Relatório de Estágio – Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2003.

MUELLER, DAN T. *Performance characteristics of vinylsulfonate – Based Cement Fluid-Loss Additives*, 1992.

NASCIMENTO, J. H. O. Adição de poliuretana não iônica a cimento portland especial para cimentação de poços de petróleo, 2006.

NELSON, E.B. *Well cementing*. Houston: Schlumberger Educational Services, 1990.

NEVILLE, Adam M. Propriedades do concreto. 2 ed. São Paulo: PINI/ABCP, 1997.

PAIVA, M. D. M. Influência da adição de diatomita nas propriedades reológicas e mecânicas de pastas leves para cimentação de poços petrolíferos depletados, Dissertação de Mestrado, PPGQ, UFRN, Natal, 2003.

RAMACHANDRAN, V.S., et al. Superplasticizers: properties and applications in concrete. 1998, Ottawa: Materials Technology Laboratory, CANMET.

TAYLOR, H. F. W. *cement chemistry*. 3 rd ed. New Jersey: Thomas Telford, 1998.

TEIXEIRA, L. comissão de economia e estatística da câmara brasileira da indústria da construção, 2004.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de engenharia de petróleo* - Petrobras. Rio de Janeiro, 2001.

VERHASSELT, A. and PAIRON, J. Rapid methods of distinguishing plasticizer from superplasticizer and assessing superplasticizer dosage. In: International Conference

On Superplasticizers and Others Chemical Admixtures in Concrete. 3. Ottawa, Canada, 1989. Proceedings. Ed. By V.M. Malhotra, ACI, Detroit, USA. p. 133 - 155. 1989.

VEDACIT. Manual técnico de produtos, 2002.