

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ANÁLISE REOLÓGICA DO EFEITO COMBINADO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE E NANOSSÍLICA EM PASTAS CIMENTÍCIAS DESENVOLVIDAS PARA POÇOS PETROLÍFEROS

AUTORES:

Dayanne Gabriella da Silva, Júlio César de Oliveira Freitas

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

ANÁLISE REOLÓGICA DO EFEITO COMBINADO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE E NANOSSÍLICA EM PASTAS CIMENTÍCIAS DESENVOLVIDAS PARA POÇOS PETROLÍFEROS

Resumo

Os nanomateriais são uma alternativa promissora como reforço em materiais cimentícios destinados a poços petrolíferos. Isso porque a elevada área específica desses materiais pode potencializar as reações químicas e, como consequência, a obtenção de compósitos cimentícios com maior durabilidade e propriedades mecânicas satisfatórias para aplicação em poços. Dentre os inúmeros nanomateriais, as nanofibras de celulose (NFC) possuem propriedades favoráveis para atuar em cimentos para poços, como elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro), baixa densidade e boas propriedades mecânicas. Além disso, são uma alternativa ambientalmente amigável a serem utilizadas como reforço. Entretanto, fibras naturais podem apresentar perda de desempenho em matrizes cimentícias com alta alcalinidade. Uma alternativa é a adição conjunta com material pozolânico de alta reatividade, como as nanopartículas de sílica (NS). O efeito combinado de nanomateriais com diferentes morfologias pode resultar em propriedades diferenciadas, sem interferir negativamente em outras propriedades, como tração, tenacidade e flexibilidade. No entanto, nanomateriais absorvem água livre do sistema, impactando na capacidade de mistura e trabalhabilidade da pasta desenvolvida, o que pode dificultar ou tornar inviável o bombeio da pasta de cimento no poço explorado. Uma caracterização reológica adequada auxilia no monitoramento do comportamento da pasta no seu estado fluido, como também analisa a sinergia dos aditivos inseridos na formulação. O objetivo deste trabalho é analisar o efeito sinérgico das nanofibras de celulose e da nanossílica nas propriedades reológicas do compósito cimentício formulado sob diferentes temperaturas (27°C e 38°C). Para isso, as pastas desenvolvidas foram ensaiadas em um viscosímetro de cilindros coaxiais. Em seguida, os parâmetros foram medidos e ajustados nos três principais modelos reológicos utilizados pela indústria de óleo e gás. Os resultados mostraram que todas as formulações desenvolvidas apresentaram um comportamento tipicamente pseudoplástico, como também o uso da NFC e da NS e a variação da temperatura contribuíram para uma mudança significativa nos parâmetros reológicos das pastas formuladas.

Palavras-chave: cimentação de poços petrolíferos, reologia, nanofibra de celulose, nanossílica.

Abstract

Nanomaterials are a promising alternative as reinforcement in cementitious materials developed for oil wells. This is because the high specific area of these materials can potentiate chemical reactions and, consequently, obtain cement composites with greater durability and satisfactory mechanical properties for application in wells. There are a lot of nanomaterials, but cellulose nanofibers (CNF) have favorable properties to add in well cement, such as high aspect ratio (length/diameter), low density, and good mechanical properties. Besides that, they are an eco-friendly alternative to add like a reinforced material. However, natural fibers developed performance loss in cement matrices with higher alkalinity. One alternative is a combine adding with a pozzolanic material with high reactivity, like silica nanoparticles (SN). A combined effect of nanomaterials with different morphology can result in differentiated properties, without interfering with other properties, like tensile, toughness, and flexibility. However, nanomaterials can absorb free water, so the cement slurries developed can be problems with mixability

and workability, which turns it difficult or impossible to pump the slurry formulation into the well. A proper rheology characterization makes it possible to monitor the slurry behavior in the fluid state and analyze the synergetic effect of the additives that are part of the formulation. So, this study aims to analyze the synergetic response of cellulose and nanosilica in the rheology properties in the cement composite developed at two different temperatures (27°C and 38°C). For that, the slurry formulations were characterized in a coaxial cylinder viscometer. Then, the parameters were measured and adjusted at the three most common rheological models used in the oil and gas industry. The results showed that all formulations have a pseudoplastic behavior, such as also, using CNF and SN and changing the temperature contributed to a significant variation in the rheological parameters of the formulations.

Keywords: Oil well cementing, rheology, cellulose nanofiber, nano silica.

Introdução

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais. Na etapa de cimentação de poços petrolíferos, a pasta cimentícia desenvolvida é bombeada pelo espaço anular entre a coluna de revestimento e a formação geológica (NELSON *et al*, 2006). Como consequência, um entendimento acerca do comportamento reológico da pasta desenvolvida ajuda a ter um prognóstico acerca do comportamento de fluxo da pasta durante o bombeio, como também obter uma estimativa das pressões geradas nas operações de cimentação, a partir da determinação do modelo reológico que melhor descreve o comportamento observado (NELSON *et al*, 2006; LIMA, 2006).

Para a cimentação de poços de petróleo, o projeto de pasta deve atender alguns requisitos básicos. Neste caso, a pasta deve permanecer bombeável em profundidades específicas, possuir baixa viscosidade e endurecer rapidamente quando alcançada a profundidade desejável (LISKA *et al*, 2019). Para atender a estas características, aditivos químicos são introduzidos na pasta cimentícia para modificar ou potencializar as propriedades desejadas. Sabendo disso, os nanomateriais fornecem uma alternativa promissora como reforço cimentício. Isso porque a elevada área específica dos materiais em nanoescala atuam na obtenção de compósitos cimentícios com elevada resistência mecânica, baixa permeabilidade e porosidade, bem como melhoria nas propriedades reológicas (NELSON *et al*, 2002; TARIQ *et al*, 2020). Destaca-se que uma fluidez e um comportamento homogêneo da pasta são influenciados pela concentração e a qualidade dos aditivos utilizados.

Atualmente, um aspecto a ser considerado é a aplicação de materiais fibrosos ambientalmente amigáveis como reforço em matriz cimentícia como substituinte, principalmente de materiais poliméricos sintéticos. Uma possibilidade é a adição de materiais celulósicos em nanoescala, como as nanofibras de celulose (NFC), visto que é um material abundante, sustentável, biodegradável e de baixo custo. Além disso, possui propriedades mecânicas excepcionais, como alta resistência à tração e rigidez (SABA *et al*, 2017). SUN *et al* (2016) apresentou que baixas concentrações de NFC em cimentos para poços de petróleo resultaram em um aumento 20.7% na resistência à flexão comparadas a uma pasta sem o aditivo. Todavia, nesse mesmo estudo, diferentes concentrações de NFC não influenciaram significativamente na resistência à compressão do compósito (SUN *et al*, 2016).

As nanopartículas de sílica (NS), por sua vez, são caracterizadas por apresentarem uma elevada atividade pozolânica, assim como a NS possui um efeito capaz de preencher os poros cimentícios (*nanofiller*), resultando em compósitos mais compactados e com elevada resistência mecânica (PIKŁOWSKA *et al*, 2021). PIKŁOWSKA *et al* (2021) observou um aumento superior a 40% da

resistência à compressão ao incorporar NS na pasta de cimento. Dessa maneira, a combinação de nanofibras e nanopartículas pode atuar na obtenção de compósitos cimentícios com as vantagens de ambos os nanomateriais. No caso, melhoria na ductibilidade e elevadas propriedades mecânicas. Além disso, a resposta pozolânica da NS atua na diminuição das fases mais alcalinas da pasta, o que é vantajoso para evitar a degradação da NFC (JAFARIESFAD *et al*, 2017; PIKŁOWSKA *et al*, 2021).

Tendo em vista que as propriedades mecânicas do compósito cimentício no estado endurecido são influenciadas pelo comportamento no estado fresco, o presente trabalho tem como objetivo analisar a resposta sinérgica da NS-NFC no comportamento reológico como aditivo em pastas de cimento para poços de petróleo sob diferentes temperaturas (27°C e 38°C).

Metodologia

Para um adequado desempenho das propriedades finais da pasta cimentícia desenvolvida para poços petrolíferos, fatores como densidade, fator água-cimento (FAC), proporção dos aditivos, entre outros devem ser criteriosamente analisados. Os procedimentos de testes laboratoriais foram realizados de acordo com as normas API (*American Petroleum Institute*), especificamente as normas API SPEC 10A – *Specification for Cements and Materials for Well Cementing* e API SPEC 10B – *Recommended Practice for Testing Well Cements*.

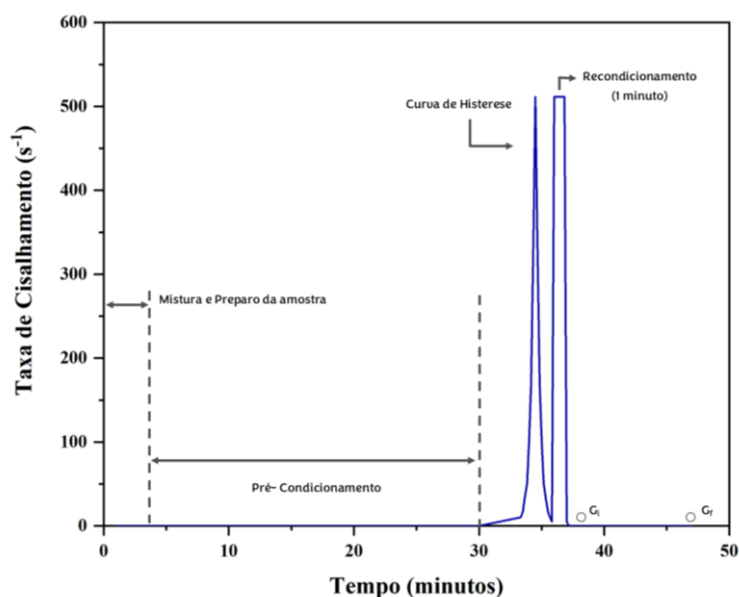
O cálculo da quantidade de componentes da pasta deve ser realizado de modo a obter 600 cm³ de pasta de cimento. Assim, neste trabalho, três formulações foram desenvolvidas e analisadas a partir de ensaios reológicos, a 27°C (80°F) e 38°C (100°F). No caso, foram preparadas três formulações, sendo uma sem aditivos nano-estruturados (Pasta Padrão), uma pasta somente com 0.1 gpc (galão por pé cúbico) de nanossílica e outra pasta com a adição combinada de 0.1 gpc de nanossílica e 0.1% de Nanofibra de Celulose. As formulações foram denominadas, respectivamente Padrão, NS e NS-NFC. Devido à formação de bolhas na pasta durante o procedimento de mistura, em todas as formulações foi adicionado 0.015 gpc de antiespumante. Além disso, a massa específica das pastas cimentícias foi fixada em 1.797 g/cm³ (15,0 lb/gal).

Assim, todos os componentes das formulações foram pesados e misturados no equipamento Chandler modelo 30-60. Inicialmente, todos os aditivos foram adicionados para compor a água de mistura (água + aditivos). Em seguida, com um auxílio de um funil de colo curto, o cimento foi adicionado pela abertura central da tampa da jarra por um período inferior a 15 segundos a uma velocidade de rotação de 4000 ± 200 rpm. Terminado esse período, a pasta foi agitada por 35 segundos, a uma velocidade de 12000 ± 500 rpm. Feito isso, as pastas foram condicionadas em um consistômetro atmosférico por um período de 20 minutos sob uma rotação de 150 ± 15 rpm (API, 2013).

Após esse procedimento, os cálculos dos parâmetros reológicos foram obtidos com o auxílio de viscosímetro de cilindros coaxiais modelo 3500. No caso, as taxas de cisalhamento empregadas foram ascendentes e descendentes em 3, 6, 10, 30, 60, 100, 200 e 300 rpm, cada taxa foi mantida por um período de 10 segundos. Os valores para a curva de fluxo são obtidos a partir da média dessas leituras. Ademais, recondiciona-se a pasta por 1 minuto a 300 rpm. A seguir, o viscosímetro foi desligado por 10 segundos e ajustado à rotação de 3 rpm, obtendo-se o gel inicial (G_i). Finalizado esse procedimento, o equipamento foi desligado novamente por um período de 10 minutos, em que foi obtido, após esse tempo, o gel final (G_f) (Figura 1). Após a obtenção das curvas de fluxo, tornou-se possível caracterizar

o comportamento de fluxo das pastas cimentícias formuladas, a partir da análise do melhor modelo reológico que se adeque aos dados obtidos.

Figura 1- Sequência do teste reológico no viscosímetro.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

Resultados e Discussão

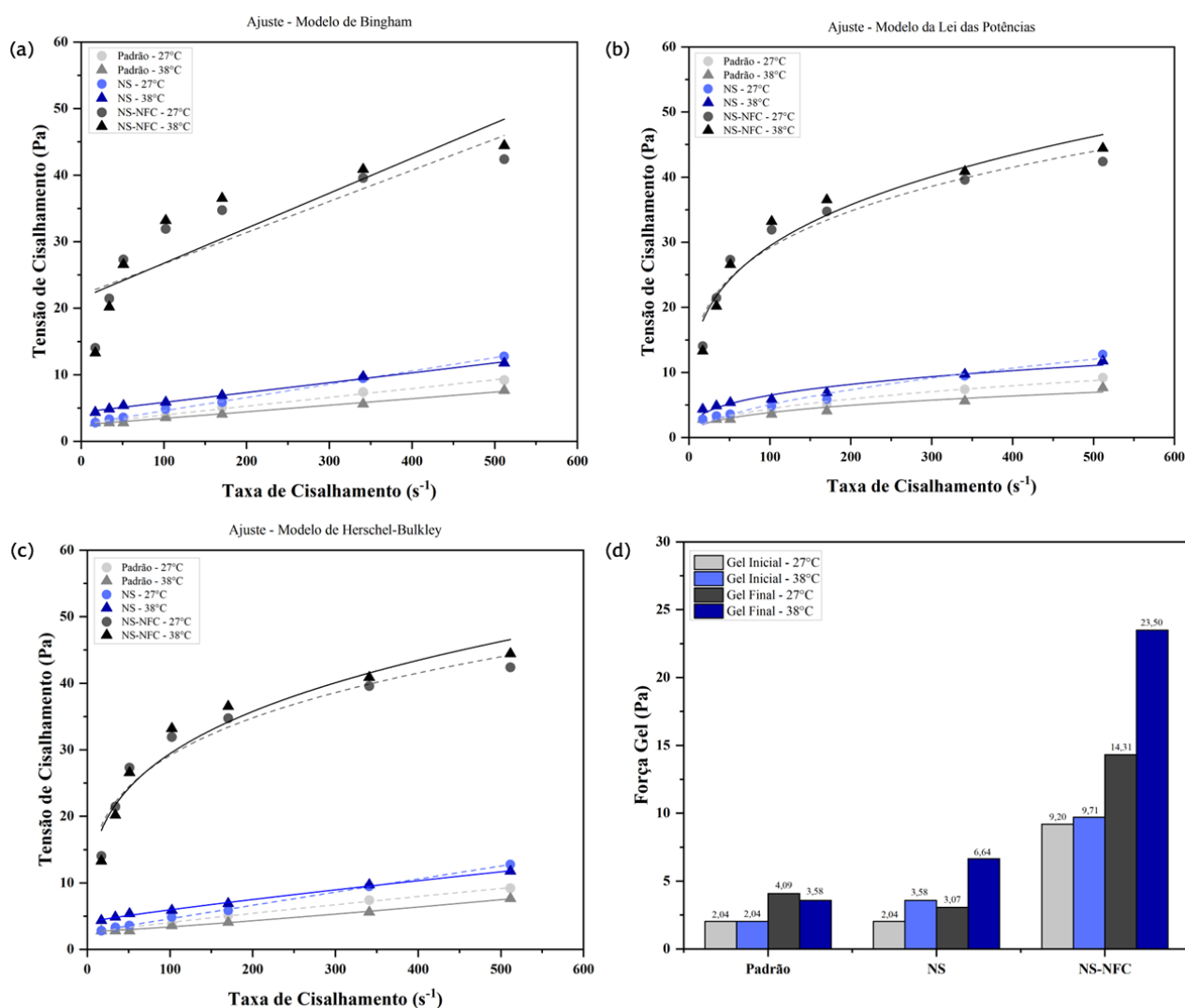
Para ajustar os valores medidos no viscosímetro nos modelos de três modelos (Bingham, Lei das Potências, Herschel-Bulkley), algumas suposições devem ser feitas, tais como o fluido é homogêneo, os escorregamentos do fluido nas paredes podem ser negligenciáveis, o comportamento do fluido é totalmente independente do tempo e o comportamento do mesmo é laminar, isto é, as partículas cimentícias se deslocam com maior velocidade no centro do tubo quando comparada às regiões próximas à parede, por exemplo (API, 2013; NELSON *et al*, 2006). Diante disso, os gráficos para as formulações submetidas às temperaturas (27°C e 38°C) de estudo foram plotados (2.a-c), como também as curvas foram todas ajustadas por meio de análise de regressão para os três modelos em estudo. Ademais, na tabela 1 estão representados os parâmetros reológicos desses modelos. Dessa forma, tornou-se possível analisar graficamente e comparar qual o melhor modelo matemático ajustado para os dados lidos e, como consequência, analisar o comportamento de fluxo das pastas formuladas.

As Figuras de 2.a-c apresentam o ajuste nos três modelos em estudo. Observa-se que as formulações padrão e NS são bem caracterizadas por todos os modelos em ambas as temperaturas. Conforme os parâmetros da tabela 1, o coeficiente de determinação (R^2) aponta uma melhor representação para o ajuste de Bingham e Herschel-Bulkley (HB) para tais formulações. A formulação NS-NFC, por sua vez, foi melhor representado ($R^2 > 0.95$) pela curva de Potências nas duas temperaturas.

Pela análise da viscosidade plástica (μ_p) e da tensão de escoamento (τ_0) do ajuste de Bingham, não houve uma influência significativa da concentração de nanossílica quando comparada à formulação

padrão na temperatura ambiente. No entanto, um incremento na μ_p e τ_0 , respectivamente de 69% e 100% foi registrado na formulação NS com o aumento da temperatura. Sabe-se que a temperatura tem um efeito acelerador nas reações químicas de hidratação. Consequentemente a elevada área específica da NS potencializou esse efeito, resultando no aumento desses parâmetros (HODNE *et al*, 2000; TARIQ *et al*, 2020).

Figura 2- Curvas de taxa e tensão de cisalhamento ajustadas das formulações cimentícias sob diferentes temperaturas 27°C e 38°C e dados experimentais da força gel: (a) Modelo de Bingham, (b) Modelo da Lei das Potências, (c) Modelo de Herschel -Bulkley, (d) Força Gel.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

Em contrapartida, a adição de NFC elevou expressivamente a μ_p e τ_0 das pastas cimentícias. Isso é explicado pela elevada razão de aspecto (comprimento/diâmetro) do material, como também pela intensa presença de hidroxilas na superfície da NFC aumentando as interações de superfície entre as partículas. Em razão de tais características, as NFC, usualmente estão entrelaçadas e, assim constituem

uma estrutura em rede tridimensional, responsável por agregar as partículas cimentícias, decorrendo no aumento da viscosidade e da tensão de escoamento da pasta (TANG *et al*, 2019).

Tabela 1 – Resultados dos ajustes reológicos das pastas cimentícias formuladas sob diferentes temperaturas

Modelo Reológico (equação)	Temperatura	Formulações		
		Padrão	NS	NS-NFC
Bingham ($\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}$)	27°C	$\tau = 2,6 + 0,01\dot{\gamma}$ ($R^2 = 0,9974$)	$\tau = 2,6 + 0,01\dot{\gamma}$ ($R^2 = 0,9995$)	$\tau = 22,0 + 0,05\dot{\gamma}$ ($R^2 = 0,8637$)
	38°C	$\tau = 2,5 + 0,01\dot{\gamma}$ ($R^2 = 0,9966$)	$\tau = 4,4 + 0,02\dot{\gamma}$ ($R^2 = 0,9972$)	$\tau = 21,5 + 0,05\dot{\gamma}$ ($R^2 = 0,8646$)
Lei das Potências ($\tau = k\dot{\gamma}^n$)	27°C	$\tau = 0,9 \dot{\gamma}^{0,36}$ ($R^2 = 0,9665$)	$\tau = 0,7 \dot{\gamma}^{0,44}$ ($R^2 = 0,9775$)	$\tau = 7,2 \dot{\gamma}^{0,29}$ ($R^2 = 0,9541$)
	38°C	$\tau = 1,0 \dot{\gamma}^{0,30}$ ($R^2 = 0,9368$)	$\tau = 1,8 \dot{\gamma}^{0,30}$ ($R^2 = 0,9699$)	$\tau = 6,1 \dot{\gamma}^{0,33}$ ($R^2 = 0,9582$)
Herschel-Bulkley ($\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$)	27°C	$\tau = 2,4 + 0,03 \dot{\gamma}^{0,87}$ ($R^2 = 0,9969$)	$\tau = 2,5 + 0,02 \dot{\gamma}^{0,97}$ ($R^2 = 0,9991$)	$\tau = 34,9 + 9,0 \dot{\gamma}^{0,26}$ ($R^2 = 0,8999$)
	38°C	$\tau = 2,6 + 0,03 \dot{\gamma}^{0,90}$ ($R^2 = 0,9957$)	$\tau = 4,0 + 0,03 \dot{\gamma}^{0,86}$ ($R^2 = 0,9966$)	$\tau = 32,6 + 8,1 \dot{\gamma}^{0,28}$ ($R^2 = 0,8982$)

Fonte: elaborado pela autora (2022).

Pela tabela 1, observa-se que as pastas NS-NFC formuladas se comportam melhor como fluido de potência ($R^2 = 0.9541 - 0.9581$). Tais fluidos são caracterizados por escoar imediatamente quando uma taxa de cisalhamento é aplicada. Ademais, o índice de comportamento n é um importante parâmetro para descrever a “pseudoplasticidade” do fluido. No caso, quando $n < 1$ tem-se um fluido pseudoplástico e $n > 1$ um fluido dilatante. Caso $n = 1$, o fluido tem comportamento newtoniano (NELSON *et al*, 2008; TARIQ *et al*, 2020). Ademais, nota-se para ambas as temperaturas o índice n menor que 1. Logo, todas as pastas formuladas se comportam como um fluido pseudoplástico, ou seja, a tensão decresce com o aumento da taxa de cisalhamento e quanto menor o índice n , mais pseudoplástico é o fluido (TARIQ *et al*, 2020). Além disso, a elevada razão de aspecto da NFC resultou em um menor índice n , tornando maior o efeito pseudoplástico quando comparado às pastas padrão apenas com NS (SUN *et al*, 2016).

No gráfico 2.d estão os dados coletados de gel inicial e final. A força gel é uma medida das forças de atração que existem entre as partículas em um fluido sob condições estáticas. Isto ocorre porque as pastas de cimento criam uma estrutura particulada, resultando na formação do gel quando em condições estáticas (NELSON *et al*, 2006). Essa força estática é um parâmetro importante na análise da migração do fluido no anular, uma vez que simula o aumento da viscosidade do cimento quando ocorre uma rápida parada no bombeamento, por exemplo. Ademais, a formação do gel acontece mesmo quando o período estático ocorre em um curto intervalo de tempo (LIMA, 2006). Conforme os outros parâmetros, a concentração de nanossílica adicionada não influenciou na medida de força gel. Em contrapartida, a adição de NFC resultou em um aumento de aproximadamente 366% e 253% na força gel final à temperatura 27°C e 38°C, respectivamente, quando comparado à formulação NS nas mesmas condições. Esses resultados corroboram com o observado nos parâmetros reológicos, visto que a elevada área específica dos nanomateriais em conjunto com o aumento da temperatura acelerou as taxas de hidratação da pasta cimentícia (TARIQ, 2020).

Conclusões

As formulações de padrão e NS se comportaram melhor como um fluido de Bingham. A formulação NS-NFC, por sua vez, se ajustou apropriadamente como um fluido de potência. Tal comportamento é explicado pela elevada razão de aspecto das NFC, induzindo a um maior comportamento pseudoplástico da pasta de cimento. Essa mesma característica explica os superiores resultados dos parâmetros de viscosidade, tensão de escoamento e força gel das pastas com NFC. Além disso, a concentração de NS utilizada como aditivo não alterou significativamente os parâmetros reológicos e à temperatura ambiente quando comparado aos parâmetros da pasta padrão. Todavia, a formulação NS apresentou uma variação significativa com o aumento da temperatura para 38°C. Quando combinada com a NFC, o mesmo fenômeno nos parâmetros reológicos não foi observado, o que pode ser explicado pelos erros estáticos do modelo. Em contrapartida um acréscimo elevado foi observado na temperatura de 38°C da força gel em relação à temperatura mais baixa.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP (32.1) pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- API SPEC 10: Specification for Materials and Testing for Well Cements. 2013.
- HODNE, H.; SAASEN, A.; O'HAGAN, A. B.; WICK, S. O. Effects of time and shear energy on the rheological behaviour of oilwell cement slurries. **Cement and Concrete Research**, 30, n. 11, p. 1759-1766, 2000/11/01/ 2000.
- LIMA, Flank Melo de. Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo com adição de plastificantes. 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- LISKA, M.; WILSON, A.; BENSTED, J. Special Cements. p. 585-640, 2019.
- NARJES JAFARIESFAD, M. R. G., Yi Gong, Pål Skalle, Zhiliang Zhang, Jianying He. Cement Sheath Modification Using Nanomaterials for Long-term Zonal Isolation of Oil Wells: Review.
- NELSON, E. B.; GUILLOT, D. **Well Cementing**. Schlumberger, 2006. 9780978853006.
- PIKŁOWSKA, A.; ZIAJA, J.; KREMIENIEWSKI, M. Influence of the Addition of Silica Nanoparticles on the Compressive Strength of Cement Slurries under Elevated Temperature Condition. **Energies**, 14, n. 17, p. 5493, 2021.
- SABA, N.; JAWAID, M. 4 - Recent advances in nanocellulose-based polymer nanocomposites. In: JAWAID, M.;BOUFI, S., *et al* (Ed.). **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites**: Woodhead Publishing, 2017. p. 89-112.
- SUN, X.; WU, Q.; LEE, S.; QING, Y. *et al*. Cellulose Nanofibers as a Modifier for Rheology, Curing and Mechanical Performance of Oil Well Cement. **Sci Rep**, 6, p. 31654, Aug 16 2016.
- TAO, C.; KUTCHKO, B. G.; ROSENBAUM, E.; MASSOUDI, M. A Review of Rheological Modeling of Cement Slurry in Oil Well Applications. **Energies**, 13, n. 3, p. 570, 2020.
- TARIQ, Z.; MURTAZA, M.; MAHMOUD, M. Development of New Rheological Models for Class G Cement with Nanoclay as an Additive Using Machine Learning Techniques. **ACS Omega**, 5, n. 28, p. 17646-17657, Jul 21 2020.