

# 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE PASTAS CIMENTÍCIAS À BASE PORTLAND PARA CENÁRIOS DE ELEVADA TEMPERATURA.

## AUTORES:

Rodrigo Cesar Santiago<sup>1,\*</sup>, Júlio Cezar de O. Freitas<sup>2</sup>, Edgar Perin Morais<sup>2</sup>, Juliana Henriques P. dos Santos<sup>3</sup>, Fábio Pereira<sup>4</sup>, Petrucia Duarte da S. Meireles<sup>4</sup>, Eduardo Jorge da C. lins<sup>4</sup>.

## INSTITUIÇÃO:

<sup>1,4</sup>Departamento de Engenharia de Petróleo/UFRN, <sup>2,4</sup>Instituto de Química/UFRN, <sup>3</sup>Repsol Sinopec Brasil, <sup>4</sup>Núcleo Tecnológico em Cimentação de Poços de Petróleo/UFRN.

## **AVALIAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE PASTAS CIMENTÍCIAS À BASE PORTLAND PARA CENÁRIOS DE ELEVADA TEMPERATURA**

### **Resumo**

A cimentação de poços petrolíferos em cenários de alta temperatura é um processo crítico para a construção de poços sob gradiente de elevada temperatura. Em ambiente de alta temperatura, os desafios aumentam significativamente, pois o cimento deve resistir a temperaturas elevadas sem comprometer sua estabilidade e propriedades mecânicas. A temperatura acima de 110 °C desencadeia alterações químicas nos produtos de hidratação do cimento, convertendo o Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H) semicristalino em fases cristalinas (conversão de silicato de cálcio hidratado em fases ricas em cal), como o Hidrato de silicato alfa-di-dicalcio ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH). Para mitigar a regressão da resistência em alta temperatura, geralmente são adicionados materiais à base de Quartzo (SiO<sub>2</sub>) às pastas cimentícias. A principal contribuição desses materiais para os sistemas cimentícios expostos a condições de elevada temperatura é a formação de fases semicristalinas ricas em silicato de cálcio hidratado, principalmente a Xonotlita, combatendo a regressão da resistência. O objetivo desse trabalho foi avaliar a contribuição de diferentes percentuais de substituição de sílica cristalina em pastas cimentícias de base Portland, nos percentuais de 0%, 35% e 40%, em massa de cimento. Foram moldados Corpos de Prova (CPs) conforme padrões internacionais e curados diretamente em autoclave nas temperaturas de 180 °C e 300 °C ao longo de 7 e 28 dias, respectivamente. Após ambas as idades de cura, os CPs foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão uniaxial para avaliação das suas propriedades mecânicas. Amostras foram coletadas para a realização das análises microestruturais, incluindo difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de análises qualitativas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Observou-se que a pasta cimentícia com substituição de 0% aos 28 dias de cura em 180° e 300°C desenvolveu resistência de 11,83 Mpa e 3 MPa. A pasta com 35% de substituição aos 28 dias de cura em 180 °C desenvolveu resistência à compressão de 60MPa, enquanto a pasta com substituição de 40% aos 28 dias de cura em 300 °C desenvolveu 16MPa. Portanto, é evidente a influência da temperatura e do percentual de substituição da sílica cristalina na estabilidade da resistência a compressão. Além disso, os resultados das análises microestruturais confirmaram a presença do mineral Xonotlita nas pastas com 35% e 40% de substituição de sílica cristalina, associado à estabilização da resistência a compressão quando apenas a sílica cristalina é adicionada aos sistemas cimentícios projetados para cenários de elevada temperatura.

Palavras-chave: Poços petrolíferos, pastas cimentícias, alta temperatura, microestrutura.

### **Abstract**

The cementing of oil wells in high-temperature scenarios is a critical process for the construction of wells under high-temperature gradients. In a high-temperature environment, the challenges increase significantly, as the cement must withstand elevated temperatures without compromising its stability and mechanical properties. Temperatures above 110 °C trigger chemical changes in the hydration products of the cement, converting the semi-crystalline Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) into crystalline phases (conversion of hydrated calcium silicate into lime-rich phases), such as Alpha-Dicalcium Silicate Hydrate ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH). To mitigate strength regression at high temperatures, quartz-based (SiO<sub>2</sub>) materials are generally added to the cementitious pastes. The main contribution of these materials to cementitious systems exposed to high-temperature conditions is the formation of semi-

crystalline phases rich in calcium silicate hydrate, primarily Xonotlite, combating strength regression. The objective of this work was to evaluate the contribution of different percentages of crystalline silica replacement in Portland-based cementitious pastes, in percentages of 0%, 35%, and 40% by cement mass. Specimens were molded according to international standards and directly cured in an autoclave at temperatures of 180 °C and 300 °C over 7 and 28 days, respectively. After both curing ages, the specimens were subjected to uniaxial compressive strength testing to evaluate their mechanical properties. Samples were collected for microstructural analyses, including X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), in addition to qualitative analyses by energy-dispersive spectroscopy (EDS). It was observed that the cementitious paste with 0% replacement at 28 days of curing at 180° and 300°C developed strengths of 11.83 MPa and 3 MPa, respectively. The paste with 35% replacement at 28 days of curing at 180 °C developed a compressive strength of 60 MPa, while the paste with 40% replacement at 28 days of curing at 300 °C developed a strength of 16 MPa. Therefore, the influence of temperature and the percentage of crystalline silica replacement on the stability of compressive strength is evident. Additionally, the microstructural analysis results confirmed the presence of the Xonotlite mineral in pastes with 35% and 40% crystalline silica replacement, associated with the stabilization of compressive strength when only crystalline silica is added to cementitious systems designed for high-temperature scenarios.

Keywords: Oil wells, cementitious pastes, high temperature, microstructure.

## **Introdução**

O cimento Portland classe G é amplamente utilizado no processo de cimentação de poços de petróleo devido às suas excelentes propriedades mecânicas e durabilidade ao longo do tempo de serviço dos poços. Este material é essencial para preencher o espaço anular entre o poço e o revestimento, garantindo a integridade estrutural. No entanto, com o avanço da exploração de poços em profundidades maiores, as temperaturas frequentemente ultrapassam 110 °C, expondo a bainha de cimento a um fenômeno de declínio de resistência conhecido como regressão da resistência (WEI et al., 2024).

A regressão da resistência ocorre devido a transformações microestruturais nos produtos de hidratação e à degradação da matriz cimentícia, que resultam em uma diminuição da coesão entre as fases microestruturais. Especificamente, a regressão começa em torno de 110 °C, quando a fase CSH se transforma em  $\alpha$ -silicato dicálcico hidratado ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ou Ca<sub>2</sub>(HSiO<sub>4</sub>)OH), que possui baixa resistência mecânica à compressão (LABIBZADEH, 2017).

Um parâmetro crucial na regulação das propriedades do cimento é a relação cálcio/silício (Ca/Si). Essa relação pode ser ajustada pela adição de minerais fontes de quartzo (SiO<sub>2</sub>) à matriz do cimento Portland. Para mitigar o declínio da resistência em altas temperaturas, geralmente são adicionados entre 30% e 40% de sílica cristalina em massa de cimento (BWOC), reduzindo a relação Ca/Si para aproximadamente 1,0. Essa redução visa aumentar o consumo de Portlandita pelo quartzo, modificando o processo de transformação de fase do CSH e promovendo a formação de fases com alta resistência à compressão, como a Xonotlita e a Tobermorita (NELSON; GUILLOT, 2006; QIN et al., 2023).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a contribuição de diferentes percentuais de substituição de sílica cristalina em pastas cimentícias de base Portland, nos percentuais de 0%, 35% e

40%, em massa de cimento, para mitigar o fenômeno de regressão da resistência em condições de altas temperaturas.

## Metodologia

As pastas foram formuladas utilizando o cimento Portland classe G Resistente a Sulfatos (CPPG – ARS) e Sílica Cristalina em diferentes proporções. O cimento CPPG-ARS empregado nos experimentos possui uma composição química predominantemente de  $C_3S$  (64,77%),  $C_2S$  (5,53%),  $C_3A$  (2,24%),  $C_4AF$  (15,81%) e  $C_4AF + 2C_3A$  (20,13%). Ele atende aos requisitos padronizados nos normativos ABNT NBR 9831 (2020) e a API SPEC RP 10 A (2019), respectivamente. A sílica Cristalina possui aproximadamente 97% de pureza e, atende ao recomendado no normativo ABNT NBR 9831 (2020).

As pastas foram preparadas para atingir uma densidade de  $1,87\text{g/cm}^3$  (15,6ppg) e os testes foram realizados de acordo com o procedimento determinado na ABNT NBR 9831 (2020). O cimento CPPG – ARS utilizado tem uma massa específica de  $3,24\text{g/cm}^3$  e a sílica cristalina de  $2,67\text{g/cm}^3$  e a água destilada de 1,0.

Foram preparadas três formulações com diferentes concentrações de sílica por peso de cimento (BWOC): 0% (padrão), 35% e 40%. As composições das formulações são apresentadas na Tabela 1

Tabela 1 – Composições das formulações.

| Formulações | Água (g) | Cimento<br>CPPG-ARS<br>(g) | Teor de<br>substituição<br>BWOC (%) | Sílica<br>cristalina<br>(g) | Fator<br>Água/Blenda<br>(%) |
|-------------|----------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0           | 348,01   | 767,27                     | 0                                   | 0                           | 46                          |
| 35SF        | 354,18   | 479,62                     | 35                                  | 258,26                      | 48                          |
| 40SF        | 381,97   | 388,44                     | 40                                  | 258,96                      | 59                          |

Fonte: Autoria própria, 2024.

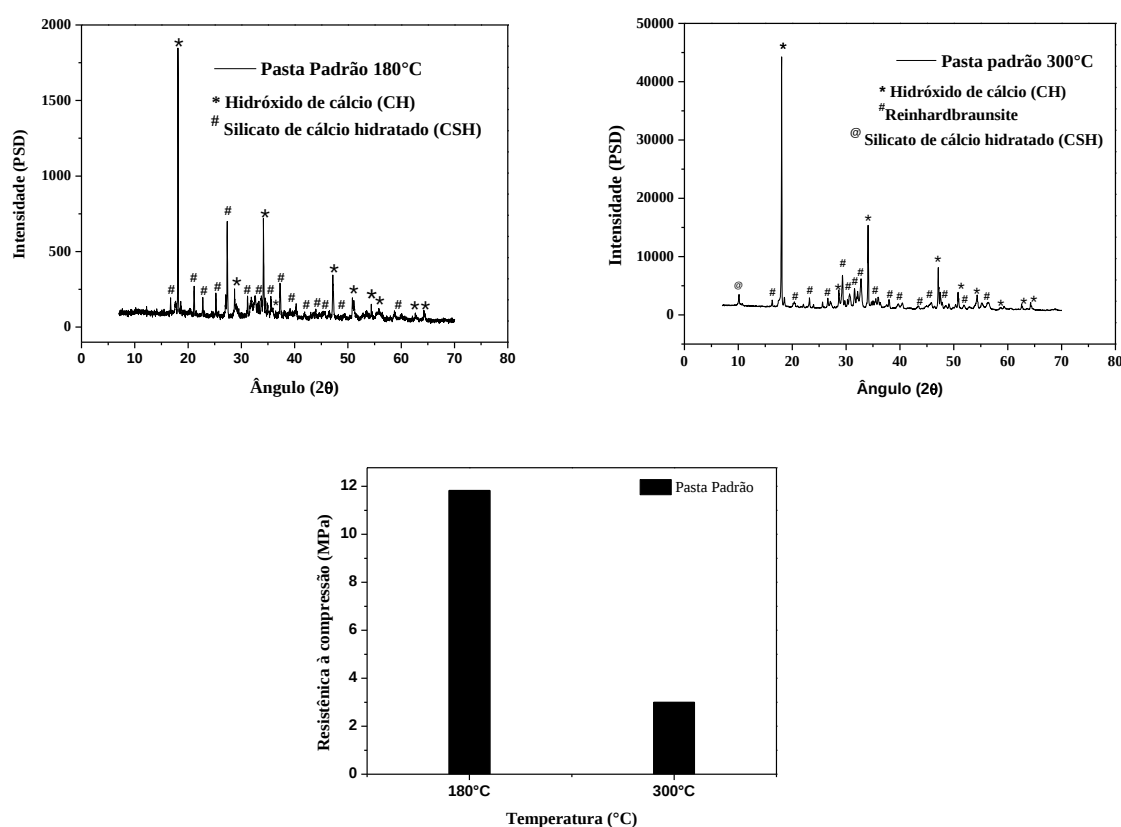
Após a preparação, cada formulação foi vertida em moldes cúbicos de aresta de 50 mm e submetidos a tratamento térmico, nas temperaturas de  $180^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ , em câmara de cura HPHT ao longo de 28 dias.

As pastas foram homogeneizadas conforme as recomendações dos normativos ABNT NBR 9831 (2020) e API SPEC RP 10 A (2013). Os ensaios de caracterização, incluindo difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, foram conduzidos com equipamentos de alta precisão. As interpretações qualitativas dos dados de difração de raios-X foram feitas comparando-se com as fichas de referência JCPDS na base de dados ICDD-2002, versão 2003, empregando um difratômetro de raios-X Bruker, modelo D8 Advanced Eco Device. As análises microscópicas das pastas curadas foram conduzidas com um microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo VEGA 4, equipado com sensores de elétron secundário (SE) e elétron retroespalhado (BSE), além de uma análise química qualitativa via EDS acoplada ao microscópio. As amostras foram curadas em uma câmara HPHT por 28 dias, e os testes mecânicos foram realizados em triplicata utilizando uma máquina universal Shimadzu Autograph, modelo AG-II, controlada pelo programa TRAPEZIUM 2, com uma velocidade de carregamento de  $72\text{KN/min}$ .

## Resultados e Discussão

A Figura 1 destaca o efeito deletério da regressão da resistência na pasta padrão curada nas temperaturas de 180°C e 300°C ao longo de 28 dias. A alta relação Ca/Si, representada pelo cimento sem a adição de sílica cristalina, é prejudicial quando a pasta é submetida a temperaturas acima de 110°C. O Silicato de Cálcio Hidratado (CSH) tende a cristalizar em fases ricas em cálcio promovendo uma diminuição significativa na resistência mecânica dos sistemas cimentícios. Essa mudança microestrutural pode ser verificada por meio dos difratograma de raios X, apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Efeito deletério da resistência à compressão e difratograma de raios X (DRX) da pasta padrão curadas nas temperaturas de 180°C e 300° ao longo de 28dias

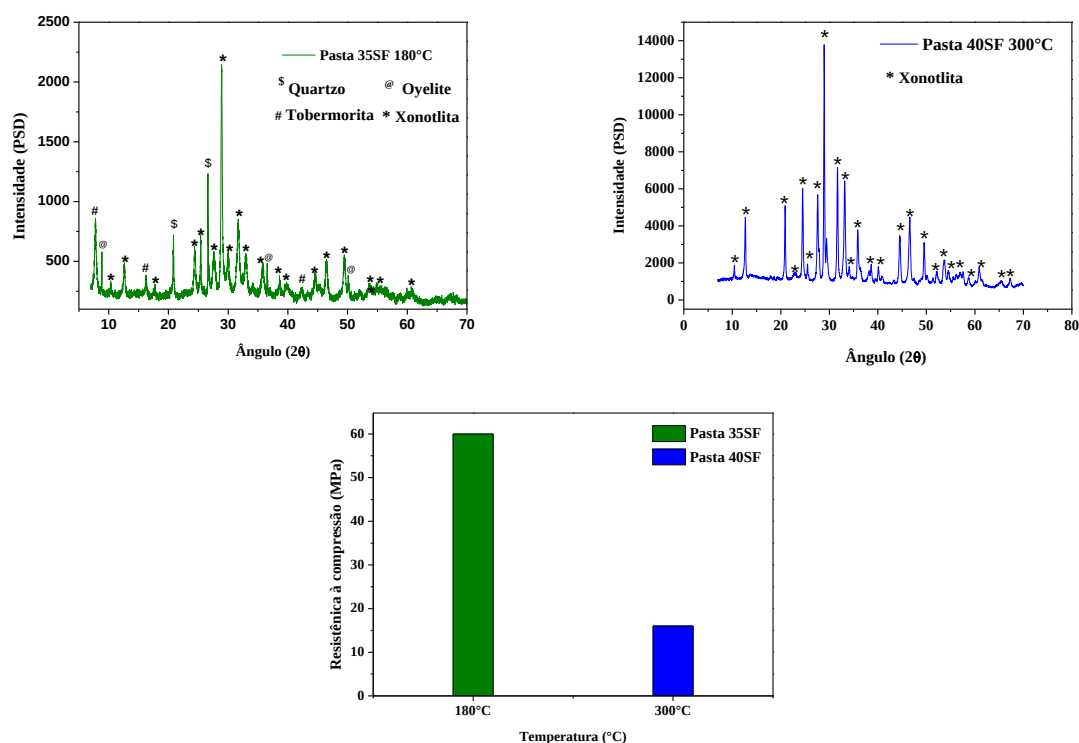


Fonte: Autoria própria, 2024.

Conforme pode ser observado na Figura 1, para a pasta padrão nas temperaturas de 180°C e 300°C, foram evidenciados a presença das fases cristalinas Portlandita (hidróxido de cálcio). Essa observação indica uma intensificação das reações químicas dos silicatos de cálcio devido ao aumento da temperatura, o que é normal em termos de cinética química. No entanto, o aumento da disponibilidade deste produto não é indicativo de melhoras nas propriedades microestruturais, visto que a Portlandita não é o principal composto hidratado responsável pela resistência mecânica, mesmo em temperatura inferior a 110°C. Além disso, foi evidenciada a presença das fases de silicato de cálcio hidratado e Reinhardbraunsite (hidróxido silicato de cálcio), uma fase rica em cálcio responsável pela maior parte da perda de resistência do cimento, principalmente por essa fase se sobrepor aos produtos de hidratação formados (razão Ca/Si próxima a 2,5) (COSTA et al., 2017).

O comportamento das pastas 35SF e 40SF quando submetidos a condições de alta temperatura (180°C e 300°C, respectivamente), foi diferente dos resultados da pasta padrão e são apresentados na Figura 2. As condições de alta temperatura proporcionam um ambiente favorável à ocorrência do consumo do quartzo pela Portlandita. Uma vez que uma fonte de SiO<sub>2</sub> está presente na matriz das pastas cimentícias, ocorre, portanto, a formação de fases mais estáveis como a Tobermorita e a Xonotlita, com considerável resistência mecânica.

Figura 2 – Comportamento de resistência à compressão e difratograma de raios X (DRX) das pastas 35SF e 40SF curadas nas temperaturas de 180°C e 300° ao longo de 28dias

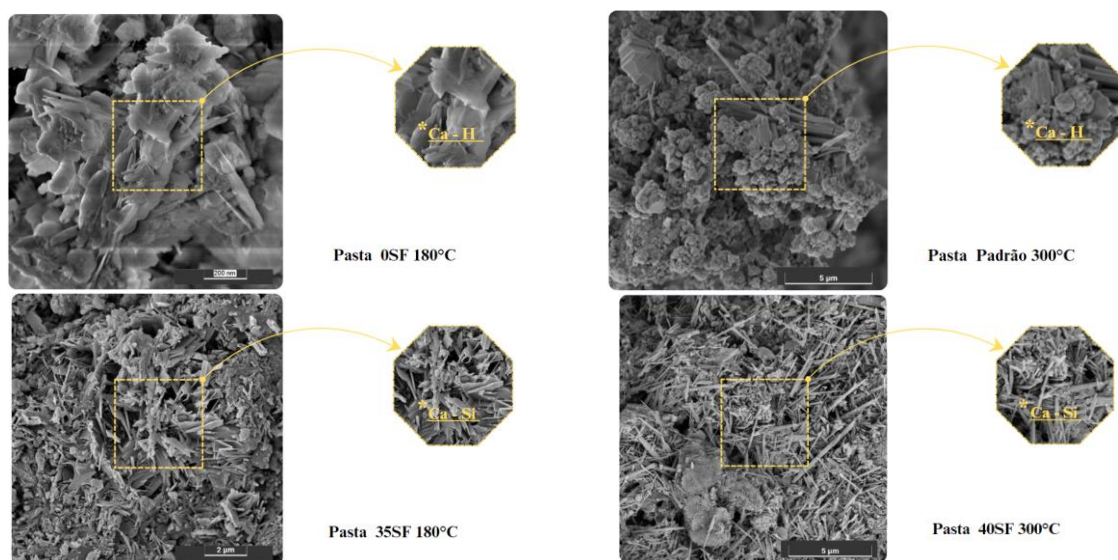


Fonte: Autoria própria, 2024.

As fases Tobermorita e Xonotlita são formadas quando os sistemas cimentícios com adição mineral de sílica cristalina, com razão Ca/Si é próxima a 1,0, são expostos a temperaturas superiores a 110°C. Além disso quando a temperatura encontrasse acima de 150°C, inicia-se o processo de transformação do mineral Tobermorita em Xonotlita, a partir de um rearranjo microestrutural da microestrutura cristalina da Tobermorita (LUKE, 2004; TAYLOR, 1990). A pasta 35SF cristalina apresentou picos de Tobermorita e de Xonotlita na temperatura de 180°C, indicando provavelmente a transição da estrutura cristalina da tobermorita, enquanto a pasta 40SF apresentou picos predominantemente Xonotlita, indicando transição total das fases microestruturais na temperatura de 300°C. O desenvolvimento dessas fases explica a melhora no comportamento mecânico dos sistemas cimentícios quanto comparado com a pasta padrão nas duas temperaturas estudadas, uma vez que a sílica cristalina resultou no consumo da Portlandita, e principalmente combatendo a formação da Reinhardbraunsite combatendo a regressão da resistência.

As micrografias apresentadas na Figura 3 complementam o entendimento da microestrutura da pasta padrão e das pastas 35SF e 40SF curadas nas temperaturas de 180°C e 300°C. A presença de fases com relação Ca/Si pode ser vista nas pastas que possuem Sílica cristalina, enquanto na pasta padrão podemos ver estruturas apenas com Cálcio (Ca) e Hidrogênio (H) em sua composição elementos constituintes da Portlandita, endossando os resultados obtidos na difração de raios-x.

Figura 3 – Micrografias da pasta padrão e das pastas 35SF e 40SF nas temperaturas de cura de 180°C e 300°C ao longo de 28 dias.



Fonte: Autoria própria, 2024.

A análise morfológica realizada nas pastas com 35SF e 40SF mostra a presença de estruturas em formato de agulhas com Ca e Si em sua composição, morfologia essa característica da fase Xonotilita e Tobermorita que reforça mecanicamente o material, fase essa também identificado por (SANTIAGO, 2014) em pastas de cimento curadas a altas temperaturas.

## Conclusões

As principais conclusões obtidas neste trabalho, incluindo desenvolvimento da microestrutura cristalina sustentada pelas respostas de resistência à compressão, são apresentadas a seguir.

Foi observada na microestrutura das pastas cimentícias com substituição de 35% e 40% de sílica cristalina a presença do mineral Xonotilita e Tobermorita, comprovando a eficiência da fonte de quartzo na estabilização da microestrutura cristalina das pastas sob condição de cura de 180°C e 300°C ao longo de 28 dias. Enquanto para a pasta com 0% de substituição em cura de 180°C foi observada a presença das fases cristalinas, Hidróxido de Cálcio (CH) e o Silicato de Cálcio Hidratado (CSH), e em cura de 300°C as fases cristalinas Portlandita e Reinhardbraunsite, assim as microestruturas formadas em ambas as temperaturas são o indicativo de regressão da resistência à compressão.

Foi observado que o incremento do teor de sílica cristalina nas temperaturas 180°C e 300°C garantiram a manutenção da resistência à compressão aos 28 dias de cura.

Portanto, foi evidenciado que para cenários de alta temperatura são indicadas adições minerais ricas em sílica cristalina nas formulações das pastas cimentícias para aplicação em poços petrolíferos.

## **Agradecimentos**

Agradecemos ao Núcleo Tecnológico em Cimentação de Poços Petróleo da UFRN por favorecer a infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho e ao grupo multidisciplinar dedicado para a construção deste artigo.

## **Referências Bibliográficas**

10A, A. S. Cements and Materials for well cementing. n. September, 2019.

ABNT NBR 9831. **Cimento Portland para poços petrolíferos, requisitos e métodos de ensaios.** , 2020.

COSTA, B. L. DE S. et al. Silica content influence on cement compressive strength in wells subjected to steam injection. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 158, n. June, p. 626–633, 2017.

LABIBZADEH, M. Effect of High Pressure and Temperature on Strength of Oil Well Cement. p. 1–52, 2017.

LUKE, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1725–1732, 2004.

NELSON, E. B.; GUILLOT, DOMINIQUE. **Well cementing**. [s.l.] Schlumberger, 2006.

QIN, J. et al. Various admixtures to mitigate the long-term strength retrogression of Portland cement cured under high pressure and high temperature conditions. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, v. 15, n. 1, p. 191–203, 2023.

SANTIAGO, R. C. **Universidade Federal do Rio Grande do Norte centro de ciências exatas e da terra programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais tese de doutorado influência da sílica natural proveniente da casca de arroz em pastas de cimento para cimentação de poços de petróleo submetidos à injeção de vapor.** [s.l.: s.n.].

TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry. **Thomas Telford, London**, v. 1, 1990.

WEI, T. et al. Improving the mechanical properties of cement-based materials under high temperature: Reducing the C3S/C2S ratio. **Construction and Building Materials**, v. 421, 29 mar. 2024.