

ATAQUE ÁCIDO EM COMPÓSITOS PORTLAND/POLÍMEROS PARA POÇOS DE PETRÓLEO: MECANISMOS DE AÇÃO

Ana Cecília Vieira da Nóbrega¹ (UFRN), Antonio Eduardo Martinelli² (UFRN), Dulce Maria de Araújo Melo³ (UFRN), Maria Roseane de Pontes Fernandes⁴ (UFRN), Júlio Cezar de Oliveira Freitas⁵ (UFRN), José Heriberto Oliveira do Nascimento⁶ (Uminho)

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Departamento de Química, LABCIM, Avenida Salgado Filho, 3000, Lagoa Nova, Natal/RN, Brasil, 50078-970, acvn@digizap.com.br

²aemart@uol.com.br

³dmelo@interjato.com.br

⁴roseanepontes@yahoo.com.br

⁵julio@materiais.ufrn.br

⁶Universidade do Minho, Escola de Engenharia, DET, Campus de Azurém, Guimarães, Portugal, 4800-058, jose.heriberto@det.uminho.pt

Compósitos Portland-polímeros são promissores candidatos à cimentação de poços de petróleo contendo óleos pesados no Nordeste do Brasil. Frente às constantes operações de acidificação se faz necessário avaliar a degradação devido à interação ácido/bainha de compósito. Apesar de conhecido o mecanismo de ataque ácido a pastas de cimento Portland convencionais comumente utilizadas em operações de cimentação, os mecanismos dessa ação deletéria após a adição de polímeros à mistura necessitam ser desvendados. Estudou-se o ataque ácido por HCl 15%, mistura comumente utilizada em operações de acidificação, em corpos-de-prova confeccionados com cimento Portland Especial aditivado com polímeros: poliuretana em pó e poliuretana aquosa não-iônica W320. Os corpos-de-prova foram moldados com base na API Spec. 10A e API Spec. 10B e os ensaios de ataque ácido conforme Método Laboratorial para Avaliação de Ataque Ácido ao Cimento/Petrobras. Para o entendimento do processo de degradação, foram acompanhadas alterações mineralógicas e microestruturais dos compósitos através de microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X, fluorescência de Raios-X e espectroscopia de absorção atômica. O ataque ácido ocorre em forma de frente de ação que é minimizada ao longo do tempo pela formação de uma interface que protege o interior do corpo-de-prova do contato com o meio agressivo. Cristais de Portlandita são lixiviados para a solução ácida e ocorre descalcificação da matriz C-S-H. Tanto a adição de polímeros como carga como formadores de filme contribui para redução da perda de massa dos compósitos frente ao HCl 15% devido aos polímeros: serem resistentes ao HCl 15%, além de não degradarem formam barreiras de proteção que dificultam a entrada dos agentes agressivos; ocuparem os vazios da pasta de cimento endurecida, localizando-se no interior dos hidratos e ancorando grãos de cimento anidro, diminuem a permeabilidade da pasta; substituírem parte da pasta de cimento, tendo-se menos massa para degradar; e, gerarem menos quantidade de Portlandita durante a hidratação, diminuindo, conseqüentemente, material disponível para degradar frente ao ácido.

bainha cimentante, Portland, polímeros, acidificação, ataque ácido.

1. INTRODUÇÃO

A técnica de injeção de vapor é largamente utilizada no Brasil para recuperação secundária em campos que contêm óleos pesados. Nessa técnica, no entanto, a bainha de cimento é exposta a condições termo-mecânica adversas, propiciando o aparecimento de trincas devido à sua natureza frágil que interferem na integridade mecânica e capacidade hidráulica da bainha cimentante, causando impactos ambientais por contaminação de óleo ou gás e impactos econômicos.

Como esse cenário é tipicamente encontrado na região nordeste do Brasil: campos de Fazenda Belém, Estreito, Alto do Rodrigues, Canto do Amaro, Castanhal, Sirizinho e Carmópolis (Moczydlower, 2005), tem sido estudada pelo Laboratório de Cimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte a adição de polímeros na pasta cimentante a fim de aumentar a tenacidade das bainhas em poços submetidos à injeção de vapor, caracterizando-as como promissoras candidatas à solução do problema em questão (Marinho, 2004; Lima, 2004; Bezerra, 2006; Nascimento, 2006).

No entanto, operações de acidificação também fazem parte da rotina operacional das empresas de petróleo visando não só remoção de danos na formação, como aumento na produção. A questão é o estreito limiar entre tratar a rocha matriz carbonática com HCl 15% (Miranda, 1995; Vorderbruggen e Kaarigstad, 2006; Mumallah, 1991) e não degradar a bainha cimentante, dada suas semelhanças mineralógicas, com compostos à base de cálcio. Rochas carbonáticas contêm essencialmente calcita (carbonato de cálcio) e/ou dolomita (carbonato de

cálcio e magnésio) e as pastas de cimento endurecidas são compostas essencialmente de silicatos de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio, sulfoaluminatos de cálcio e grãos de clínquer não hidratado (Mehta, 1994). Dissolver compostos de cálcio é desejável na formação, mas deletéreo na bainha de cimento.

O contato do ácido bombeado com a bainha cimentante é inevitável, uma vez que o ácido é injetado na cabeça do poço, percorrendo seu interior e atingindo a formação através dos canhoneados (furos no revestimento que atravessam também o anel cimentado alcançando o interior da formação, promovendo a intercomunicação entre o interior do poço e o reservatório), de forma que há o contato direto do ácido com a bainha de cimento adjacente a esses canhoneios, podendo também o meio agressivo penetrar atingindo as interfaces revestimento/bainha de cimento e/ou bainha de cimento/formação, conforme pode ser visualizado na Figura 1. Além disso, o processo torna o ambiente da formação de caráter mais ácido ao longo do tempo e, portanto, mais agressivo à natural alcalinidade do cimento.



Figura 1. Detalhe do contato do ácido com a bainha de cimento e o revestimento na acidificação.

Brady *et al.* (1989) e Silva *et al.* (1996) colocam que embora existissem controvérsias acerca dos efeitos dos ácidos na pastas de cimento endurecida, tradicionalmente a comunidade técnico-científica afirmava que se tratava de pouco tempo de contato ácido/matriz de cimento, bem como que haveria a formação de uma camada protetora que impediria a continuidade da reação. Assim o meio técnico não se preocupava muito com essa atividade, uma vez que as chances de uma cimentação se romper eram mínimas segundo essa teoria. No entanto, a realidade dos dados de campo era totalmente oposta (Brady *et al.*, 1989; Silva *et al.*, 1996), com muitas falhas em cimentações primárias e secundárias após operações de acidificação. Miranda (1995) acrescenta que em muitos casos a análise de perfis acústicos ocorridos antes e depois das operações de acidificação comprovam perda de aderência. Em outras situações, acrescenta esse autor, testes de injetividade em intervalos com isolamento hidráulico passaram a apresentar intercomunicação após a acidificação. Assim, nasceu a necessidade de se avaliar em laboratório essas interações e o estudo científico da solubilidade de cimento em ácidos.

Há estudos que se preocupam com a interação bainha de cimento/acidificação nos poços de petróleo (Brady *et al.*, 1989; Blount *et al.*, 1991; Carpenter e Edwards, 1994; Miranda, 1995; Silva *et al.*, 1996; Motta *et al.*, 1996; Miranda e Gold, 1997). No entanto, estudos acerca desses novos materiais compósitos desenvolvidos para esse fim frente ao ataque ácido precisam ser desvendados, pois de nada adiante resolver o problema da tenacidade da bainha de cimento, se os materiais propostos não têm comportamento satisfatório frente ao ácido. A solução tem que atender aos dois critérios para ter viabilidade de emprego em campo: aumento de tenacidade sem perda de durabilidade, além de estar adequada à todas as caracterizações necessárias para ser enquadrada como uma pasta cimentante, segundo as normalizações da API Spec. 10A e API Spec. 10B.

Assim, busca-se no presente trabalho entender os mecanismos de ação do ataque ácido a materiais compósitos Portland Especial/polímeros. Avaliações comparativas com os mecanismos de ação da interação do ácido com a pasta de cimento convencional também serão alvo de estudos, uma vez que poder-se-á, assim, avaliar a influência direta da adição dos polímeros no comportamento da durabilidade dos compósitos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Há vários trabalhos que tratam da interação entre ácidos e cimentos, argamassas e concretos utilizados nas construção civil. No entanto, há poucos trabalhos sobre os efeitos do ataque ácido em cimentação de poços de petróleo.

Brady *et al.* (1989) reportam experiências de campo de falhas na cimentação de poços de petróleo após operações de acidificação e quantificam a perda de massa de corpos-de-prova confeccionados com pastas de cimento convencionais frente a diferentes ácidos, entre eles o HCl 15%. Os autores descrevem o método laboratorial utilizado para quantificar a perda de massa e concluem que pastas de cimento têm significantes perdas de massa quando expostas aos ácidos clorídrico, mistura de clorídrico e fluorídrico e ácido cítrico, sendo as maiores perdas de massa para a mistura HCl/HF. Apesar de pouco discutir sobre o processo de ataque ácido,

os autores dizem que aparentemente o cimento forma uma película de proteção composta de sílica amorfa que retarda ou inibe a reação com o HCl.

Carpenter e Edwards (1994) propuseram uma metodologia para comparação da solubilidade de cimentos Portland Classe-G para poços de petróleo frente ao ataque ácido, incrementando falhas nas metodologias até então utilizadas nesse fim (Brady *et al.*, 1989; Blount *et al.*, 1989 apud Carpenter e Edwards, 1994; Jones e Carpenter, 1991 apud Carpenter e Edwards, 1994). No entanto, esses autores não avaliaram o mecanismo de ataque ácido, apenas metodologias e perdas de massa de pastas de cimento convencionais, cimentos resistentes a ácidos (ARC) e cimentos de partículas pequenas resistentes a ácidos (SPARC).

Miranda (1995) avaliou ataque ácido em pastas de cimento convencionais confeccionadas com cimento Portland Classe-G e o HCl 15% foi um dos ácidos estudados. Quanto ao mecanismo de ataque desse ácido, o autor coloca que amostras com maior quantidade de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) apresentaram maior grau de ataque ácido, ou seja, maior perda de massa, devido à Portlandita ser solúvel em ácido clorídrico. O autor verificou após análise das soluções ácidas após a imersão das amostras, que o elemento mais lixiviado para a solução foi o cálcio, cerca de 15 vezes mais que o ferro, segundo elemento e cerca de 20 vezes mais que o terceiro elemento, o alumínio. Avaliando por DRX os compostos a diferentes profundidades, na camada mais externa foi encontrado: gesso, calcita e sílica amorfa; a 1 mm de profundidade: calcita e a 4 mm de profundidade: Portlandita, C_3S e C_2F ou C_4AF . Na primeira camada o autor diz que a sílica amorfa deve estar recobrindo a calcita (CaCO_3), fazendo com que ela ainda seja identificada na camada superficial da amostra atacada por ácido clorídrico. Por fim, Miranda (1995) conclui que a reação entre o corpo-de-prova de cimento e o ácido ocorre apenas na superfície do corpo-de-prova, ressaltando que a parte interna apresenta a composição química original, ou seja, a composição de um corpo-de-prova não atacado (Miranda, 1995).

Silva *et al.* (1996) propuseram medidas a fim de otimizar processos de cimentação frente a operações de acidificação de poços de petróleo, dizendo se tratar da chave para o sucesso de minimização nas degradações causadas pela ação do ácido à bainha cimentante. Relatam casos de falhas em campo, metodologia laboratorial, bem como discorrem acerca da influência de alguns fatores no ataque ácido ao cimento: densidade da pasta de cimento, defeitos de superfície, profundidade do ataque ácido e composição da pasta cimentante. Para os dados experimentais, os autores utilizaram um simulador que era capaz de trabalhar dinamicamente como um poço de petróleo submetido à injeção de ácido, com pressões, temperatura e volumes adequados ao processo real.

Miranda e Gold (1997) estudaram também o ataque ácido a pastas de cimento convencionais e aditivadas com látex utilizadas em poços de petróleo, expondo desde a metodologia experimental empregada até análise do processo de ataque ácido a pastas de cimento convencionais através da análise das pastas de cimento antes e após o ataque ácido, bem como da solução ácida proveniente do processo. No entanto, esses autores utilizaram apenas a mistura HCl 12%/HF 3% como meio agressivo, não utilizando o ácido clorídrico isoladamente.

O início da reação do ácido clorídrico com a pasta de cimento Portland convencional, argamassas e concretos ocorre de fora para dentro (Chandra, 1989; Tamimi, 1997; Israel *et al.*, 1997; De Cekulari, 1992 apud Allahverdi e Škvára, 2000) por transporte difusional do meio agressivo através dos poros interconectados da frente de ataque (Allahverdi e Škvára, 2000a; Garboczi, 1990; Struble *et al.*, 1992; Revertegat *et al.*, 1992; Delagrave *et al.*, 1994; Glasser, 1988; Byfords, 1987; apud Israel *et al.*, 1997).

Em um segundo passo, as substâncias agressivas reagem com o material, resultando na formação de alguns solúveis e/ou insolúveis produtos (Allahverdi e Škvára, 2000). Há dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Portlandita prioritariamente. No entanto, também há decomposição fases silicatos hidratados e aluminatos. Israel *et al.* (1997) ratificam este comportamento, uma vez que verificaram através de mapeamento a penetração do íon cloro na matriz de cimento, reportando que depois de lixiviar os cristais de Portlandita para a solução, a matriz C-S-H (gel de silicato de cálcio hidratado) passa a ser atacada, inclusive outros autores reportam presença de cloro no C-S-H após ataque ácido.

Deposição dos produtos insolúveis nas partes degradadas e/ou transporte dos produtos solúveis do meio agressivo para o interior do material através da camada degradada pode ser considerado o terceiro e último degrau do processo de ataque ácido a materiais inorgânicos porosos (Allahverdi e Škvára, 2000), onde os íons de cálcio prelevados são levados pela solução agressiva e forma uma camada da matriz leve descalcificada na superfície da espécie, fraca e porosa, contendo cloreto de sódio (Xiong *et al.*, 2004; Biczók, 1960 apud Pavilik, 2000; Miranda, 1995; Chandra, 1989; Zívica e Bajza, 2001; Shi e Stegmann, 2000; Huang *et al.*, 2005; Israel *et al.*, 1997).

Há formação de anéis de degradação com distintas colorações e composições pela deposição de produtos de diferentes solubilidades em HCl 15% (Israel *et al.*, 1997; Chandra, 1988). Gentil (1996) diz que o mecanismo do ataque do concreto por ácido clorídrico gera como produtos de degradação cloretos de cálcio e sílica gel (SiO_2), sendo o interior da amostra uma região não-atacada de coloração cinza (Chandra, 1988). A maioria do silício permanece na forma de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como uma camada protetora de sílica gel impura, que provê uma barreira para futura corrosão da pasta intacta (Shi e Stegman, 2000; Brady *et al.*, 1989; Israel *et al.*, 1997; Chandra, 1988), evitando que o ácido entre em contato com a parte nele solúvel localizada abaixo dessa camada de proteção (Brady *et al.*, 1989). Assim, na sequência do processo de degradação, a espessura da camada formada e,

conseqüentemente, seu poder de proteção aumentam e o processo de difusão é controlado, conforme expõem também Pavlík *et al.* (1997).

3. METODOLOGIA

Cimento Portland Especial, água potável, poliuretana em pó e poliuretana não iônica foram usadas na preparação das pastas de cimento. O cimento Portland Especial foi fornecido pela CIMESA, localizada em Laranjeiras-SE. Este cimento Portland é um cimento Classe A modificado industrialmente que possui propriedades equivalentes as do cimento Portland Classe G, comumente utilizado em operações de cimentação de poços de petróleo. A poliuretana em pó foi o rejeito da indústria de injeção de telhas termo-acústicas PRODUPLAS (Recife/PE), peneirado na malha #20 (Mesh), a fim de homogeneizar o diâmetro de partículas e retirar aglomerados provenientes do resíduo industrial. A água de mistura potável utilizada foi proveniente da rede local de abastecimento. A poliuretana aquosa não iônica W320 foi utilizada, sendo fornecida pela CROMPTON, localizada em São Paulo. Emulsão aquosa de óleo dimetil-polisiloxano FP-12 LB, fornecido pela BJ Service, foi utilizada como anti-espumante.

Os aditivos poliméricos foram estudados preliminarmente conforme ensaios para pastas aplicadas em cimentação de poços de petróleo conforme API Spec. 10A e API Spec. 10B (Lima, 2004; Nascimento, 2006; Bezerra, 2006), sendo as melhores formulações de cada compósito submetidas ao ataque ácido, Tabela 1.

Tabela 1. Formulações submetidas ao ataque ácido em HCl 15%.

Composições	A+C fac 0,44	A+C+PU em pó (3%) fac 0,44	A+C fac 0,46	A+C+PU W320 (15%) fac 0,46
Cimento classe Especial (g)	792,00	792,00	772,00	728,40
Água (g)	349,00	349,00	355,00	72,84
Poliuretana em pó (g)		23,76		
Poliuretana líquida W320 (g)				320,89
Anti-espumante FP-12LB (g)				0,65

Todos os materiais utilizados na preparação das pastas foram pesados em uma balança analítica Coleman BW 3015, com precisão de 0,1 g. A poliuretana em pó foi previamente misturada e homogeneizada junto com o cimento; já a poliuretana não iônica W320 foi misturada previamente à água de mistura. Para efetuar a mistura utilizou-se um misturador Chandler modelo 80-60, seguindo procedimento normalizado pelo API Spec. 10A. Para os ensaios de ataque ácido foram moldados três corpos-de-prova cúbicos de 50mm de aresta, constituídos de materiais inertes ao ataque químico pelo cimento, tendo as faces laterais suficientemente rígidas para evitar sua deformação. Os moldes foram levados para cura, à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, em um banho termostático com água Nova Ética, modelo 500/3DE, que possui sistema de circulação e curados a 38 °C.

O ataque ácido foi realizado conforme método laboratorial para avaliação de ataque ácido desenvolvido por Miranda (1995) e utilizado atualmente pelo Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES/Petrobras), com o título: “Método laboratorial para avaliação de ataque ácido ao cimento”, tendo também sido utilizado por Silva *et al.* (1996), Da Motta *et al.* (1996) e Miranda e Gold (1997).

Os difratogramas das pastas endurecidas e dos resíduos macerados foram obtidos em difratômetro de raios X Philips, com radiação Cu α de comprimento de onda 0,15418 nm. A tensão e a corrente foram ajustados a 30,00 kV e 30,00 mA, respectivamente. A faixa angular de varredura foi de 10,00° a 80,00° (2 θ), velocidade de 2,00°/min, passo de 0,02°/min e captura no modo de varredura contínua. Espectrômetro de absorção atômica, modelo Spectr AA, da Varian foi utilizado para determinação dos íons metálicos lixiviados para as soluções após ataque ácido. Por fim, as imagens das pastas endurecidas foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Philips modelo ESEM LX 30. O revestimento da amostra foi feito com carbono e realizado no equipamento Sputter Coater SCD – 005 da marca BAL – TEC.

4. RESULTADOS

Os valores de perda de massa para os compósitos cimento Portland Especial/polímeros: poliuretana em pó e poliuretana em dispersão aquosa W320, comparativamente à perda de massa da pasta de cimento Portland convencional encontram-se expostas na Figura 2. Conforme mostra esse gráfico, após a adição dos polímeros houve redução da perda de massa, sendo a menor perda de massa verificada para o cimento especial aditivado com poliuretana em dispersão aquosa W320. O fato dos polímeros terem diminuído a perda de massa foi reportado por Beeldens *et al.* (2001 apud Chung, 2004) em ácido sulfúrico.

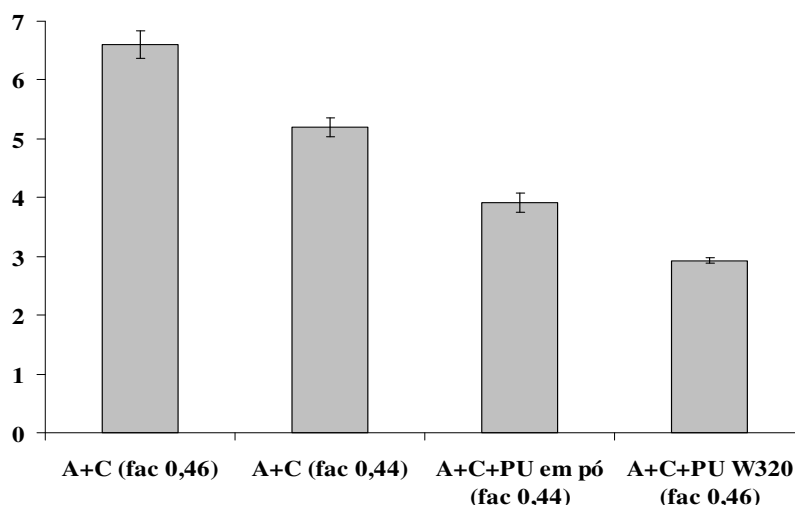


Figura 2. Perdas de massa (%) em HCl 15%.

No caso do ataque ácido no compósito aditivado com poliuretana em pó, assim como nas pastas de cimento convencionais, há formação de três camadas distintas: produtos degradados de coloração amarelada, camada intermediária marrom e o interior do corpo-de-prova não atacado (Figura 3a). A camada leve descalcificada (Biczók, 1960 apud Pavlík, 2000) de produtos degradados porosos, facilmente retirados com a mão, espátula ou lixiviados quando lavados em água corrente, apresenta estrutura fraca (Mehta 1985; Pavlik, 1994; Revertegat *et al.*, 1989; Reardon, 1989; apud Israel *et al.*, 1997), conforme pode ser visto na Figura 3a para os compósito Portland/poliuretana em pó e pasta de cimento convencional. No caso da pasta de água e cimento aditivada com a poliuretana em dispersão aquosa W320, esta apresenta um produto de degradação bem aderido, de características elásticas, formando uma “capa” compacta (Figura 3b). A interface de colocação marrom tem, a olho nú, pequena espessura conforme aspecto mostrado na Figura 3c, sendo visualmente menos uniforme e de menor espessura no caso do compósito Portland/poliuretana aquosa W320.



Figura 3. Camada degradada raspada em (a) pasta convencional e compósitos cimento/poliuretana em pó, (b) compósito cimento/poliuretana aquosa não iônica W320 e (c) interface de cor marrom.

Do ponto de vista microscópico, verifica-se que há distinção das três camadas mais acentuadas no caso do compósito Portland/poliuretana em pó, que se assemelha às características da pasta de cimento convencional, após ataque ácido, devido ao polímero funcionar apenas como carga, como pode ser visto na Figura 4.



Figura 4. Aspecto das três zonas definidas após ataque ácido em HCl 15% em pasta de água e cimento: matriz de cimento não atacada quimicamente, interface e produtos de degradação.

Já no caso da poliuretana em dispersão aquosa W320 como aditivo. Além disso, a camada intermediária marrom, apesar de visualmente existir, não é tão eminente microscopicamente. A morfologia dos produtos de degradação é semelhante a dos produtos hidratados sem ataque ácido, devido à formação de co-matriz polimérica, conforme pode ser visualizado na Figura 5.

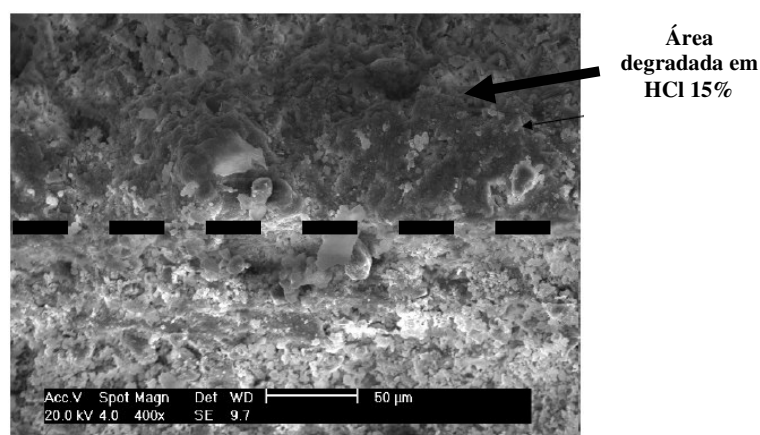


Figura 5. Micrografia obtida em MEV da pasta com PU W320 atacada com HCl 15%.

A fim de verificar o comportamento de menor perda de massa dos compósitos aditivados com polímeros, observou-se inicialmente que os polímeros estudados, quando colocados em contato com HCl 15% durante 40 minutos não sofreram visualmente degradação nem nenhuma mudança de coloração ou textura. Ratificando esta colocação, uma micrografia eletrônica de varredura, retirada na camada externa do corpo-de-prova do cimento especial aditivado com poliuretana em pó, após raspagem do produto degradado e lavagem, mostra que a partícula do polímero permanece intacta. Conforme pode ser visto na Figura 6b, quando comparada com a Figura 6a que mostra antes do ataque ácido, há um desgaste da matriz cimentícia ao redor da partícula, mostrando que a pasta de cimento é quem está sendo consumida na reação com o ácido e que a partícula permanece aderida enquanto tiver massa suficiente ao seu redor para ancorá-la. O fato das soluções ácidas após ataque não apresentarem partículas de polímeros desagregadas dos compósitos poliméricos ratificam essa teoria.

Assim, uma vez que a matriz cimentícia é quem degrada, ao substituir parte desse material por polímero em um mesmo volume, tem-se uma redução na perda de massa por se ter menos material disponível para reação com o ácido.

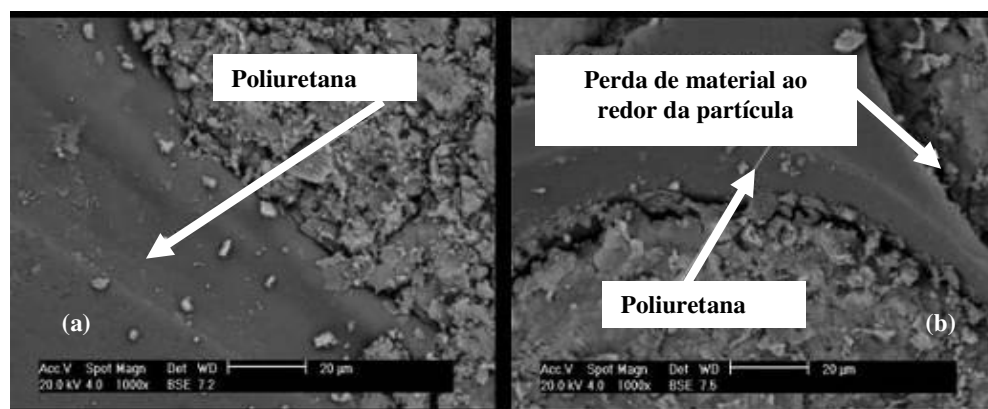


Figura 6. Partícula aderida à matriz cimentícia antes (a) e após (b) ataque ácido em HCl 15%, destacando zonas de degradação.

Além disso, os polímeros constituem barreiras na penetração do ácido por difusão, uma vez que diminuem a quantidade de poros interconectados da pasta de cimento. Enquanto partícula, aumentam a quantidade de contornos em entidades resistentes ao ácido, dificultando a penetração do meio deletéreo, conforme pode ser visto na Figura 7a. Já no caso do polímero formador de filme, há um aumento ainda mais significativo nessas barreiras, uma vez que os contornos estão preenchidos pelo próprio material resistente ao ácido (Figura 7b).

Essa compacta rede polimérica de poliuretana de base aquosa em dispersão W320 resistente ao HCl 15% e compacta ao redor dos grãos de cimento é responsável pela menor perda de massa observada nesse compósito,

uma vez que essa rede protege os produtos de hidratação do cimento, conforme pode ser visualizado na micrografia exposta na Figura 7b. Mehta (1994) ratifica dizendo que esse filme de polímero revestindo os poros capilares e as microfissuras fazem um excelente trabalho, impedindo ou minimizando o fluxo de fluidos no material, o que justifica o fato deste polímero ter apresentado a menor perda de massa dentre os materiais estudados, uma vez que há a formação de filme polimérico frente à poliuretana em pó que funciona apenas como carga.

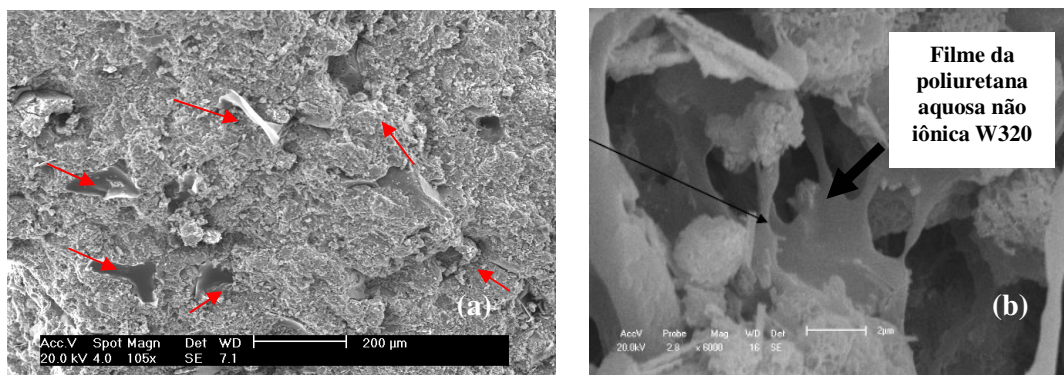


Figura 7. Micrografias obtidas em MEV da pasta com 3 % de poliuretana em pó (aumentado de 100 x) (a) e pasta com 25 % de PU W320 (aumentado de 6000 x) (b).

Dentro desse contexto, a adição dos polímeros em estudos também diminui a porosidade e/ou permeabilidade da pasta de cimento, contribuindo para minimizar o processo de ataque ácido. Lima (2004) realizou ensaios de permeabilidade em relação à pasta de cimento Portland convencional com fator água/cimento 0,44 e esta aditivada com poliuretana em pó, reportando uma gradativa redução da permeabilidade das pastas em função do aumento de concentração de poliuretana em pó. A adição de poliuretana em pó reduziu em 17% a permeabilidade para a pasta com adição de 3% de poliuretana em pó, chegando a uma redução em torno de 50% quando de sua adição em 5% em relação à massa de cimento. O fato da poliuretana em pó apresentar alta concentração de cargas estáticas, faz com que o pó apresente repulsão quando em contato com a água. Assim, a presença dessas cargas estáticas aceleram a hidratação do cimento Portland e, conseqüentemente, reduzem os hidratos de etringita e de hidróxido de cálcio, favorecendo a formação em abundância do C-S-H gel, que apresenta baixa permeabilidade entre suas fibras (Lima, 2004).

Oliveira (2006) realizou ensaios de porosidade e permeabilidade para a poliuretana aquosa variando sua porcentagem verificando que quanto maior a adição de poliuretana aquosa W320, menor a porosidade e permeabilidade do compósito. Este autor obteve em seus dados que pasta submetida ao ataque ácido, aditivada com 15% de poliuretana aquosa W320, apresentou permeabilidade nula frente a 12 mD de permeabilidade de pasta convencional e porosidade de 1% frente a 16% antes da adição. O látex tem influência na reação de hidratação do C_3S , pelo processo de interação entre o grupo carboxila ($-OOC$) da estrutura do látex poliuretana com o cálcio livre (Ca^{2+}) da reação do C_3S com o gesso. Com isso, resta nesta reação, apenas o C-S-H gel, que apresenta baixa permeabilidade e reduz o volume de poros entre suas fibras (Sauôte *et al.*, 2006; Bernardo *et al.*, 2006; Appleby e Wilson, 1996; apud Oliveira, 2006). Além do preenchimento dos vazios pelo filme polimérico durante o processo de coalescência do látex (Rossignolo, 2005 apud Oliveira, 2006).

O fato da formação do hidróxido de cálcio ser reduzida com a adição dos polímeros, devido às cargas estáticas da poliuretana em pó acelerarem as reações de hidratação do cimento Portland (Lima, 2004), bem como parte do Ca^{2+} livre reagir com o grupo carboxila da poliuretana em dispersão aquosa, restando menos cálcio para formação da Portlandita, tem um importante papel na perda de massa em HCl 15%, uma vez que a Portlandita é a fase prioritariamente consumida na reação. Quando menos Portlandita disponível se tiver, menor será a perda de massa. Verifica-se na Tabela 2 que em todos os compósitos em estudo e pastas de cimento convencionais, não aparece o pico da Portlandita após o ataque ácido e que os compósitos Portland/polímeros apresentam tendência a ter menos Portlandita, conforme as intensidades máximas dos picos. Ratificando a questão de pastas de cimento que tenham maior formação de Portlandita terem maior perda de massa frente ao ácido, Miranda e Gold (1997), trabalhando com a mistura HCl 12%/HF 3%, dizem que materiais cimentícios com grande formação de Portlandita, devido a altos níveis de C_3S , bem como altos níveis de carbonatos, apresentaram em seus estudos menor resistência ao ataque ácido.

Tabela 2. DRX das amostras antes e após o ataque ácido.

Composição	Sem ataque ácido	Intensidade (CPS*)	Com ataque ácido HCl 15%	Intensidade (CPS*)
A+C (fac=0,44)	Ca(OH)₂	1200	Ca ₃ Al ₂ O ₆ xH ₂ O	1000
	CaAl _{1.5} SiO ₃ .5xH ₂ O	600	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ x4H ₂ O	600
	CaSiO ₃	200	Ca ₃ SiO ₃	250
A+C+PU pó (fac=0,44)	Ca(OH)₂	600	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ .4H ₂ O	400
	2Ca ₃ Si ₂ O ₇ .3H ₂ O	200	Ca ₈ Si ₅ O ₁₈	380
	Ca ₃ SiO ₃	150		
	CaCO ₃	300		
	CaSO ₄	100		
A+C (fac=0,46)	Ca(OH)₂	5000	Ca ₃ Al ₂ O ₆ .H ₂ O	360
	CaAl _{1.5} SiO ₃ .5H ₂ O	1000	Ca ₈ Si ₅ O ₁₈	600
	CaSiO ₃	400	CaSO ₄ .2H ₂ O	1300
	CaCO ₃	400	SiO ₂	600
A+C+PU W320 (fac=0,46)	Ca(OH)₂	550	Ca ₃ Al ₂ O ₆ xH ₂ O	750
	Ca ₂ SiO ₃	140	CaAlSiO ₄	300
			Ca ₂ SiO ₄	200

*CPS: contagem por segundo.

Ensaio de absorção atômica nas soluções ácidas ao final dos ataques foram realizados a fim de quantificar íons lixiviados para estas soluções. Conforme pode ser visto na Tabela 3, o que está sendo lixiviado para a solução em maior quantidade, cerca de 20 vezes mais que os outros elementos avaliados, é o íon Ca^{+2} , ratificando que a degradação nos compósitos ocorre de maneira semelhante às pastas de cimento convencionais. Além disso, observa-se que o compósito aditivado com poliuretano aquosa W320 apresentou menor quantidade de íons cálcio lixiviados para a solução em relação às pastas de cimento convencionais. No entanto, o comportamento de menor quantidade de cálcio lixiviado para a solução estar relacionada com menor perda de massa não foi observado nas outras composições.

Tabela 3. Principais elementos lixiviados para a solução ácida durante ataque ácido em HCl 15%.

Composição da pasta	Al (mg/l)	Ca (mg/l)	Fe (mg/l)	Si (mg/l)
A+C (fac=0,44)	117,50	3863,57	193,60	231,67
A+C+PU pó (fac=0,44)	122,00	3967,70	203,47	219,17
A+C (fac=0,46)	118,59	2911,69	142,46	OVER
A+C+PU W320 (fac=0,46)	103,73	2057,98	76,72	61,74

A título de confirmação se o cálcio lixiviado para a solução era o responsável pela mudança de coloração após o ataque ácido em HCl 15% foram colocados óxidos relativos aos principais componentes da pasta de cimento Portland endurecida: Al₂O₃, CaO, SiO₂, Fe₂O₃ em contato com o HCl 15%. Verificou-se que essa coloração é devido à reação do óxido de cálcio com o ácido, conforme Figura 5, formando cloreto de cálcio de coloração característica amarela. Corroborando com o fato da análise por absorção atômica dos metais presentes na solução ácida apresentar maior teor desse metal (Tabela 3).

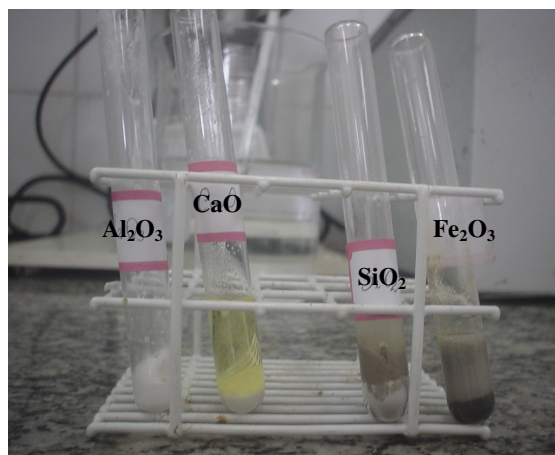


Figura 5. Principais óxidos dos compostos de hidratação do cimento Portland em HCl 15%.

Dessa forma, a menor perda de massa observada com a adição da poliuretana de base aquosa em dispersão W320 não se deve somente ao fato do látex ser resistente ao HCl 15% ou a formação de filmes ao redor dos hidratos reduzindo a permeabilidade da pasta, mas também por formar uma rede polimérica resistente e compacta sobre os grãos de cimento, dificultando o crescimento dos cristais Portlandita. Assim, formulações que contenham menores quantidades de Portlandita em sua composição e/ou que apresentem os polímeros poliuretana, como carga ou formador de filme, favorecem o comportamento de durabilidade do material cimentício frente ao ataque ácido em HCl 15%.

5. CONCLUSÕES

O ataque ácido em compósitos Portland Especial/polímeros para poços de petróleo ocorre em forma de frente de ação que é minimizada ao longo do tempo pela formação de uma interface que protege o interior do corpo-de-prova do contato com o meio agressivo. Cristais de Portlandita são lixiviados para a solução ácida e ocorre descalcificação da matriz C-S-H. Tanto a adição de polímeros como carga como formadores de filme contribui para redução da perda de massa dos compósitos frente ao HCl 15% devido aos polímeros: serem resistentes ao HCl 15%, além de não degradarem formam barreiras de proteção que dificultam a entrada dos agentes agressivos; ocuparem os vazios da pasta de cimento endurecida, localizando-se no interior dos hidratos e ancorando grãos de cimento anidro, diminuem a permeabilidade da pasta; substituírem parte da pasta de cimento, tendo-se menos massa para degradar; e, gerarem menos quantidade de Portlandita durante a hidratação, diminuindo, conseqüentemente, material disponível para degradar frente ao ácido.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Petrobras e a ANP pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- ALLAHVERDI, A.; SKVÁRA, F. Acidic Corrosion of Hydrated Cement Based Materials. Part 1 - Mechanism of the Phenomenon. **Ceramics-Silikaty**. v.44, n.3, p.114-120, 2000a.
- ALLAHVERDI, A.; SKVÁRA, F. Acidic Corrosion of Hydrated Cement Based Materials. Part 2 - Kinetics of the Phenomenon and Mathematical Models. **Ceramics-Silikaty**. v.44, n.4, p.152-160, 2000.
- BEZERRA, U. T. **Compósitos Portland-Biopolímero para Cimentação de Poços de Petróleo**. 287p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- BLOUNT, C. G.; BRADY, J. L.; FIFE, D. M.; GANTT, L. L.; HEUSSER, J. M.; MEL, C. HCl/HF Acid-Resistant Cement Blend: Model Study and Field Application. **Journal of Petroleum Technology**. p. 226-232, 1991.
- BRADY, J. L.; GANTT, L. L.; FIFE, D. M.; RICH, D. A.; ALMOND, S.W.; ROSS, D.A. Cement solubility in acids. In: LOW PERMEABILITY RESERVOIRS SYMPOSIUM, 18986-MS, 1989, Denver, Colorado.
- CARPENTER, R. B; EDWARDS, T. M. A Proven Methodology for Comparison of Cement Acid Solubility. In: BASIN OIL AND GAS RECOVERY CONFERENCE, 27683-MS, 1994, Midland, Texas.
- CHANDRA, S. Hydrochloric Acid Attack on Cement Mortar – An Analytical Study. **Cement and Concrete Research**. v.18, n 2, p.193-203, 2005.
- HUANG, P.; BAO, Y.; YAO, Y. Influence of HCl Corrosion on the Mechanical Properties of Concrete. **Cement and Concrete Research**. v.35, p. 584-589, 2005.
- ISRAEL, D.; MACPHEE, D. E.; LACHOWSKI, E. E. Acid Attack on Pore-Reduced Cements. **Journal of Materials Science**. v.32, n.2, p.4109-4116, 1997.
- LIMA, F. M. **Desenvolvimento de Cimentos do tipo Portland/Materiais Alternativos para Cimentação de Poços de Petróleo**. 217p. Monografia (Graduação em Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.
- MARINHO, E. P. **Desenvolvimento de Pastas Geopoliméricas para Cimentação de Poços de Petróleo**. 139p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.
- MEHTA, P. K. **Concreto: Propriedades e Materiais**. 2 ed. São Paulo: Pini, 1994. 573p.
- MIRANDA, C. R. **Estudo da Resistência do Cimento ao Ataque de Soluções Ácidas**. Ago. 1995. 84p. Dissertação (Mestrado em Ciência em Química). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1995.
- MIRANDA, C. R.; GOLD, J. Study of Cement Resistance to the Attack of Acid Solutions. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 37225-MS, 1997, Houston, Texas.
- MOCZYDLOWER, P. **Óleos pesados onshore: desafios e novas tecnologias**. Disponível em: <www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0375/2006/romualdo1.ppt>.

- MOTTA E. P.; MIRANDA C. R.; ANJOS S. M. C.; RIBEIRO, J. A.; CHAVES, E. Jr. Acidizing Wells with Acetic/HF Acid Mixtures to Minimize Cement Dissolution. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FORMATION DAMAGE CONTROL, 1996, Lafayette, Louisiana.
- MUMALLAH, N. A. Factors Influencing the Reaction Rate of Hydrochloric Acid and Carbonate Rock. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 1991, Anaheim, California.
- NASCIMENTO, J. H. O. **Adição de Poliuretana não Iônica a Cimento Portland Especial para Cimentação de Poços de Petróleo**. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- PAVLIK, V. Effect of carbonates on the Corrosion Rate of Cement Mortars in Nitric Acid. **Cement and Concrete Research**. v.30, p. 431-439, 2000.
- PAVLÍK, V.; UNČÍK, S. The Rate of Corrosion of Hardened Cement Pastes and Mortars with Additive of Silica Fume in Acids. **Cement and Concrete Research**. v.27, n.11, p. 1731-1745, 1997.
- SHI, C.; STEGEMANN, J. A. Acid corrosion resistance of different cementing materials. **Cement and Concrete Research**. v.30, p.803-808, 2000.
- SILVA, M. G. P.; MIRANDA, C. R.; VICENTE, R. Optimization of Cementing and Acidizing Operations is the Key to Minimize Acid Damage to the Cemented Annulus. In: SPE LATIN AMERICA/CARIBBEAN PETROLEUM ENGINEERING CONFERENCE, 36112-MS, 1996, Port-of-Spain, Trinidad.
- TAMIMI, A. K. High-performance concrete mix for an optimum protection in acidic conditions. **Materials and Structures**. v.30, p.188-191, 1997.
- VORDERBRUGGEN, M.; KAARIGSTAD, H. Meeting the Environmental Challenge: A New Acid Corrosion Inhibitor for the Norwegian Sector of the North Sea. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2006, San Antonio, Texas.
- XIONG, G.; CUI, Y.; CHEN, L.; JIANG, H. Influence of hydrochloric acid etching on bond strength between concrete substrate and repair materials. **Cement & Concrete Composites**. v.26, p.41-45, 2004.
- ZIVICA, V.; BAJZA, A. Acidic Attack of Cement Based Materials - a Review. Part 1: Principle of Acidic Attack. **Construction and Building Materials**. v.15, p.331-340, 2001.

ACID ATTACK IN PORTLAND CEMENT/POLYMERS TO OIL WELLS: THE MECHANISM OF ACTION

Portland-polymers composites are promising candidates to be used as cement material in Northeastern oil wells containing heavy oil submitted to steam injection. Face to the constant acidizing activities it is necessary to evaluate the acid/composite sheath interaction concerning the durability aspect. The mechanism about the interaction between conventional Portland cement slurries and acids used in acidizing activities is known, however it is necessary to study it in these new materials. It was investigated the Especial Portland/polymers composites using powdered polyurethane and anionic aqueous polyurethane W320. There was used as degrading environment the HCl 15% acid, a commonly solution used in acidizing operations. The samples were molded by recommended API Spec. 10A and API Spec. 10B practices and the acid attack tests by the Laboratorial Method to Evaluate Acid Attack in Cement/Petrobras. Mineralogical and micro-structural alterations on the composites after the degrading process were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence and atomic absorption spectroscopy in order to understand the degrading mechanism. The acid attack occurs forming a layer with a decreasing gradient from outside to inside along the attack time. As a result of the formation of this interface, the interior of the sample is protected of the aggressive media keeping its characteristics intact. Portlandite crystals are leaching to the acid solution, resulting in a decalcified C-S-H matrix. The addition of polymers either as a load or a film generator contributes to the reduction of the composite weight loss front to the HCl 15% due to the fact that polymers: are resistant to HCl 15%; do not degrade and besides that they form interfaces like protection obstacles that make difficult the access of the aggressive agents; occupy the blank spaces in the hardened cement paste being emplaced in the hydrates, anchoring the anhydrous cement grains, and thus decreasing the past permeability; substitute part of the cement paste, decreasing the amount of mass to degrade; and generate less Portlandite during the hydration, decreasing thus, the amount of material to be degraded by the acid.

cementing sheath, Portland, polymers, acidizing operations, acid attack.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.