

ADIÇÃO DE PLASTIFICANTES EM PASTAS DE CIMENTO PARA POÇOS DE PETRÓLEO: AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO

Erica Natasche de Medeiros Gurgel Pinto¹ (UFRN), Flank Melo Lima (UFRN), Antonio Eduardo Martinelli (UFRN), Dulce Maria Araújo Melo (UFRN), Marcus Antonio Freitas Melo (UFRN), Cristina Aiex Simão (PETROBRAS S/A)

¹Av. Senador Salgado Filho, s/n, Lagoa Nova, Natal/RN/Brasil, CEP: 59000-000
ericagurgel@hotmail.com

Pastas de cimento do tipo Portland são usadas para isolamento de poços de petróleo. Esse procedimento é realizado por meio do bombeio da pasta no espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento, de modo a se obter fixação e vedação eficiente e permanente. Para isso o comportamento reológico da pasta de cimento é um componente de extrema importância para o processo de cimentação de poços de petróleo. Atualmente, diversos materiais alternativos são utilizados em pastas para cimentação, objetivando a modificação e a melhoria de suas propriedades, principalmente no que diz respeito ao aumento de fluidez. Isso pode ser alcançado por meio da utilização de novos aditivos do tipo plastificantes, capazes de suportar as diversas condições de poços, promovendo às pastas propriedades compatíveis às condições encontradas, permitindo, ainda, um tempo suficiente de bombeabilidade para a completa execução do serviço de cimentação. Portanto, a finalidade deste trabalho foi o estudo e a caracterização reológica de pastas constituídas de cimento Portland classe especial, água e aditivos do tipo plastificantes na temperatura de 71,1°C. Os testes foram realizados de acordo com as recomendações práticas da norma API RP 10B. Os resultados dos ensaios demonstraram a grande eficiência e o poder dispersivo do plastificante de 3ª geração. O aditivo promoveu uma alta fluidez, sem efeitos de sedimentação. O aumento das concentrações de plastificantes de gerações anteriores não resultou em comportamento reológico adequado. Também foi verificado que esses aditivos não foram compatíveis com o tipo de cimento empregado na cimentação de poços de petróleo.

Cimentação de poços-1, Cimento Portland Especial-2, Reologia-3, Plastificantes-4.

1. INTRODUÇÃO

Pastas de cimento designam uma mistura fluida de cimento, água e, possivelmente, cargas adicionais (ROSQUOËTA, 2004). A cimentação é uma das operações mais importantes executadas no poço. Denomina-se cimentação primária a cimentação de cada coluna de revestimento, logo após a sua descida no 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 espaço anular (HODNEA, 2000).

Em cimentação de poços de petróleo, sistemas de cimento Portland são rotineiramente projetados para faixas de temperaturas desde abaixo de 0°C a 350°C (700°F) (VLACHOU, 1996 (b)). Além das severas condições de temperatura e pressão, os cimentos para poços precisam ser projetados para suportar formações rochosas frágeis e porosas, fluidos corrosivos e fluidos pressurizados na formação. Para atender a vasta faixa de condições físico-químicas, se faz necessário o uso de sistemas compostos com cimento e aditivos. Esses aditivos modificarão o comportamento do sistema de cimentício de maneira ideal, permitindo o sucesso da colocação da pasta entre o revestimento e a formação rochosa, desenvolvendo rápida resistência compressiva e isolamento adequado de zonas durante o tempo de vida do poço (NELSON, 1990).

A Reologia de pastas de cimento é também um tema bastante estudado (TATTERSAL, 1983; GUILLOT, 1990; VLACHOU, 1996 (a)), buscando correlações entre o comportamento reológico e os comportamentos químicos, microestrutural e mecânico das pastas antes da pega (JIANG, 1992; UCHIKAWA, 1987; NONAT, 1994; JIANG, 1995). O comportamento reológico da pasta de cimento é um componente de extrema importância para o projeto do processo de cimentação. Somente se a as propriedades reológicas da pasta são bem caracterizadas a perda de carga e o regime de fluxo podem ser prognosticadas corretamente. Contudo, essa caracterização é difícil do ponto de vista experimental.

Além disso, dependendo do processo de mistura, tempo de bombeio, pressão de topo no poço e geometria do mesmo, diferentes quantidades de energia são absorvidas pelas pastas, antes destas curarem. Esses parâmetros controlam as diferentes propriedades reológicas da pasta de cimento. O sucesso do serviço de cimentação demanda o máximo de controle dessas propriedades da pasta de cimento (HODNEA, 2000).

Modelos reológicas capazes de descrever o que ocorre em um amplo intervalo de estados entre um sólido elástico e um fluido viscoso, deverão ser capazes de prever ou prognosticar a deformação da pasta cimento

com razoável exatidão. Geralmente, características de deformação da pasta de cimento são examinadas usando-se testes de fluxo consistindo-se de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento. Das curvas de fluxo também é possível gerar uma relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento. Existindo modelos reológicos independentes do tempo é possível ajustar os dados de tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e viscosidade para especificar tendências. Contudo nenhum modelo está livre de erros estatísticos (NEHDI, 2004).

Atualmente, a busca por materiais alternativos a serem utilizados em cimentação de poços de petróleo é uma atividade em pleno desenvolvimento. Os desafios dizem respeito à modificação e a melhoria de suas propriedades. Materiais alternativos devem ser adicionados na forma de aditivos de forma a não alterar a metodologia de preparação de pastas e cimentação atualmente adotadas pelas companhias de serviço. A alta trabalhabilidade, usando plastificantes tradicionais é perdida em 30 min, dependendo principalmente da dosagem na mistura. A perda de trabalhabilidade ocorre devido à formação de alguns hidratos na mistura e a coagulação de partículas de cimento liofóbicas, redução da fase líquida e aumento de viscosidade (AIAD, 2003). Esse tipo de problema deverá ser contornado por meio da utilização de novos aditivos químicos capazes de suportar as diversas condições de poços, promovendo às pastas de cimento propriedades compatíveis às condições encontradas, permitindo, ainda, um tempo suficiente de trabalhabilidade para a completa execução do serviço de cimentação.

Considerando a importância do estudo de aditivos plastificantes, a necessidade do seu emprego como componente dispersivo em pastas para cimentação de poços de petróleo, o crescimento do consumo desses aditivos, a existência no mercado de grande quantidade desses materiais o objetivo deste trabalho é o estudo e a caracterização reológica de pastas constituídas de cimento Portland classe especial, água e aditivos do tipo plastificantes na temperatura de 72°C.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O material mais utilizado para cimentação de poços em geral é o cimento Portland. De fato, as excepcionais qualidades desse material possibilitaram ao homem moderno promover mudanças expressivas em obras de engenharia, por exemplo, em cimentação de poços de petróleo. Apesar de suas qualidades e de seu uso generalizado, novos desafios têm sido propostos aos pesquisadores da área cimenteira, particularmente no que diz respeito ao consumo, utilização e melhorias dos cimentos e à adequação do produto às diversas solicitações de um poço de petróleo (GOUVÊA, 1994).

Os cimentos pertencem à classe de materiais denominados aglomerantes hidráulicos. Esta denominação compreende aquelas substâncias que endurecem uma vez misturadas com a água e resistem a esta com o passar do tempo (KIHARA, 1983). Os cimentos são essencialmente produzidos a partir de uma mistura de calcário e argila.

A cimentação de um poço de petróleo pode ser definida como a operação realizada para efetuar o bombeio de uma pasta de cimento, que irá preencher o espaço anular constituído entre a formação rochosa perfurada e o revestimento metálico descido no poço. Estas operações são executadas em todas as fases do poço, sendo previstas no programa do mesmo (THOMAS, 2001).

Sem o completo isolamento de zonas, o poço nunca alcançará seu completo potencial como poço produtor de óleo ou gás. Dependendo do procedimento de mistura no equipamento, o tempo de bombeabilidade, geometria do poço, quantidades diferentes de energia são absorvidas pelas pastas antes das pastas curarem. Esses parâmetros controlam as diferentes propriedades reológicas da pasta de cimento. O sucesso do serviço de cimentação demanda o máximo de controle das propriedades das pastas de cimento (HODNEA *et al*, 2000).

A cimentação primária tem como objetivo 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, e sua qualidade é avaliada, geralmente, por meio de perfis acústicos corridos por dentro do revestimento

As operações de cimentação secundária são todas as operações de cimentação realizadas no poço após a execução da cimentação primária. Geralmente essas operações são realizadas para corrigir deficiências resultantes de uma operação de cimentação primária mal sucedida. A decisão quanto à necessidade ou não da correção de cimentação primária é uma tarefa de grande importância, pois o prosseguimento das operações, sem o devido isolamento hidráulico entre as formações permeáveis, pode resultar em danos ao poço (THOMAS, 2001).

Uma boa pasta de cimento para a maioria das operações de cimentação, deve apresentar baixa viscosidade, não gelificar quando estática, manter sua consistência o quanto mais constante possível até a ocorrência da pega, ter baixa perda de filtrado, sem o efeito de separação de água livre ou decantação de sólidos (NELSON, 1990). Para isso, são realizados testes laboratoriais para o desenvolvimento de pastas que se adequem a variadas situações, utilizando-se uma grande variedade de aditivos. Esses aditivos são classificados em: Controladores de filtrado, aceleradores, retardadores, dispersantes, estendedores, adensantes e aditivos especiais.

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 estendedores são usados para reduzir a densidade ou aumentar o rendimento da pasta. São divididos basicamente em três categorias: estendedores de água (permitem adição de excesso de água), materiais de baixa densidade e gases (LIMA, 2004). Os adensantes possuem o efeito contrário aos “estendedores”, aumentando a densidade da pasta. Os aceleradores de pega aumentam a taxa de hidratação do cimento, por meio do aumento do caráter iônico da fase aquosa, fazendo com que os principais componentes do cimento seco (C_3S , C_2S e C_3A) se hidratem e liberem o $Ca(OH)_2$ mais rapidamente, resultando, assim, numa rápida formação do CSH gel, que é responsável pela pega do cimento (NELSON, 1990). Os mais utilizados são o cloreto de sódio e o cloreto de cálcio. São usados como retardadores de pega, celuloses, lignossulfatos e derivados de açúcar. Estes aditivos inibem a precipitação do hidróxido de cálcio formando um complexo químico com componentes do cimento não hidratado ou formando uma camada protetora para os grãos não hidratados, prevenindo o contato com a água (NELSON, 1990). Os dispersantes ou redutores de fricção ou plastificantes são introduzidos em suspensões cimentícias para melhorar as propriedades reológicas. Eles podem ter uma forte influência na cinética de hidratação do cimento (FLATT & HOUST, 2001). As propriedades reológicas da pasta de cimento são controladas por muitos fatores, por exemplo, pela dispersão entre as partículas devido à técnica de mistura, tipo e quantidade de plastificante adicionado, tipo e quantidade dos produtos de hidratação, distribuição do tamanho das partículas e etc. Isso, desta maneira, dificulta a determinação e descoberta dos principais fatores e interações existentes entre os diferentes componentes numa suspensão de cimento com plastificante.

Diferentes plastificantes não produzem a mesma fluidez com o mesmo cimento, nem o mesmo plastificante produz a mesma fluidez com diferentes cimentos (RAMACHANDRAN, 1984). Experimentos em laboratório apresentaram que as propriedades reológicas de certos cimentos são mais sensíveis com respeito ao tipo e a quantidade de plastificante adicionado comparado com outras combinações (NKINAMUBANZI, 2000). Isso pode ser expresso por um menor efeito de fluidez, alto retardamento, segregação e etc. Em diversos casos, esses fenômenos são chamados de incompatibilidade de plastificantes (HUYNH, 1996; GRIESSER, 2002). Os aditivos plastificantes atualmente comercializados no Brasil são denominados de aditivos de 1ª geração, que são os plastificantes, aditivos de 2ª geração, os superplastificantes, e aditivos de 3ª geração, chamados comumente de hiperplastificantes.

Os plastificantes de primeira geração são utilizados como redutores de água normais e em alguns casos também como superplastificantes. O plastificante é obtido a partir do rejeito líquido do processo de extração da celulose da madeira (RIXON, 1999). Esse subproduto contém uma mistura complexa de produtos provenientes da lignina (20 % a 30 %), produtos da decomposição da celulose, carboidratos e ácidos sulfurosos livres ou sulfatos (COLLEPARDI, 1998). O superplastificante é um produto obtido a partir de técnicas de polimerização. Moléculas de melamina são adicionadas as de formaldeído produzindo, trimetilol-melamina, adicionando-se bissulfito de sódio ($NaHSO_3$) tem-se a sua sulfonatação. Esses aditivos são conhecidos comercialmente como aditivos plastificantes de 2ª geração e permitem a redução em até 25 % a quantidade de água da mistura, quando usados como redutores de água (HSU, 1999). Os plastificantes de 3ª geração são os aditivos recentemente introduzidos no mercado nacional e são conhecidos como aditivos plastificantes de alta eficiência ou ainda hiperplastificantes, pois permitem a redução de água das misturas em até 40 %, mantendo-se a mesma trabalhabilidade (HSU, 1999). Esses aditivos também conferem considerável aumento na fluidez dos concretos, fato que permite a utilização em concretos fluídos e auto-adensáveis e viabilizam a redução de grande quantidade de água das misturas possibilitando o emprego de concretos de elevada resistência, trabalhabilidade e durabilidade. São aditivos poliméricos que apresentam larga distribuição de massa molecular e sua caracterização química é muito complexa (YAMADA, 2000). As propriedades desses aditivos são influenciadas pelo comprimento de sua cadeia e pelo número de reações em uma cadeia de aditivo (DRANSFIELD, 2000).

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais Utilizados

Para a realização do preparo das pastas cimentantes neste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais:

- a) Cimento Portland Especial fornecido pela CIMESA – Cimento Sergipe S.A., localizada em Laranjeiras – SE.
- b) Água destilada;
- c) Plastificantes – Foram utilizados três tipos de aditivos plastificantes (dispersantes) conhecidos comercialmente como de 1ª geração (plastificante), um aditivo de 2ª geração (superplastificante) e um aditivo de 3ª geração (hiperplastificante). Na Tabela 1 encontram-se as características e as propriedades dos dispersantes utilizados.

Tabela 1– Características e propriedades dos plastificantes.

Propriedades		Aditivos dispersantes	
Base química	Plastificante	Superplastificante	Hiperplastificantes
pH	9 – 11	9-11	5 – 7
Densidade (g/cm ³)	1,05 – 1,09	1,235 – 1,275	1,067 – 1,107
Viscosidade (cps)	– ⁽¹⁾	20 a 60	95 – 160
Sólidos (%)	13 – 17	38 – 42	28,5 – 31,5
Aspecto	Líquido	Líquido	Líquido
Cor	Castanho	Castanho claro	Bege

⁽¹⁾ Valor não especificado

d) Anti-espumante – Foi utilizado um aditivo anti-espumante para evitar a formação de espumas e minimizar os erros durante a execução dos ensaios de reologia. Na Tabela 2 encontram-se as características e as propriedades dos plastificantes utilizados.

Tabela 2 – Características e propriedades do anti-espumante.

Propriedades	Aditivo anti-espumante
Base química	Silicone
pH	6,0 – 8,0
Densidade (g/cm ³)	0,97 – 1,03
Viscosidade (cps)	1600 – 3600
Conteúdo não-volátil (%)	49,0 – 52,0
Aspecto	Viscoso
Cor	Branco

3.2. Métodos Utilizados

O cálculo das massas dos componentes das pastas de cimento foram calculadas de acordo com as recomendações práticas da norma API RP 10B.

Para efetuar a mistura utilizou-se um misturador Chandler modelo 80-60. Após a pesagem de todos os componentes da pastas. Foi adicionado ao misturador a água o anti-espumante e o aditivo dispersante, para a realização de uma breve mistura. Em seguida, foi realizada a mistura a uma velocidade inicial de 4000 rpm $\pm$ 200 rpm, lançando-se o cimento em 15 s, durante os quais a velocidade foi mantida constante. Após todo cimento ter sido ininterruptamente adicionado ao sistema água/aditivos, deu-se continuidade a agitação a uma velocidade alta 12000 rpm $\pm$ 500 rpm durante 35 s, de acordo com as recomendações práticas da norma API RP 10B.

Imediatamente após a mistura, foi realizada a homogeneização das pastas, em um consistômetro atmosférico Chandler modelo 1200, durante 20 min a 150 rpm $\pm$ 15 rpm, conforme a norma API RP 10B. Neste processo foi realizado o aquecimento das pastas, com taxa de 2,22°C/min para a temperatura de teste. A temperatura de teste foi determinada em 71,1°C.

Após a homogeneização das pastas no consistômetro atmosférico, estas foram vertidas no copo do viscosímetro, para determinação dos parâmetros reológicos, onde se efetuou as 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 10s entre as leituras, calculando-se posteriormente os valores médios das duas medidas. Após a ultima 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). 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). O objetivo de um teste de reologia é determinar as propriedades reológicas das pastas de cimento utilizando um viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Chandler modelo 3500, de acordo com o modelo adotado: (a) Modelo de Bingham: viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE); (b) Modelo de Potência: índice de comportamento de fluxo (n) e índice de consistência (K). Determinar-se também o gel inicial (G_i) e gel final (G_f). Tais parâmetros são utilizados para a determinação do regime de escoamento e previsão das pressões geradas durante as operações de cimentação

4. RESULTADOS

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

4.1. Viscosidade plástica

Foi observado que a adição do aditivo de 1ª geração não teve ação efetiva como plastificante nas pastas (Figura 1). Nos ensaios realizados a 160°F (71,1°C) houve uma pequena redução de viscosidade, de 40,86 cP para 35,85 cP, até a concentração de 0,020 gal/pé³ (2,6 L/m³). Embora pudesse ser esperado que uma temperatura mais alta conduziria a uma menor fluidez e uma maior perda de fluidez, esse comportamento não foi observado nas pastas.

Os valores de viscosidade plástica das pastas aditivadas com o plastificante de 2ª geração, não foi observado um comportamento linear para as concentrações estudadas. Foi esperado uma redução superior de viscosidade com a temperatura elevada, porém não isso ocorreu. Esse tipo de comportamento não é uma regra geral para todos os cimentos aditivados com superplastificantes.

Foi observado que com o aumento da concentração do policarboxilato houve reduções nos valores de viscosidade plástica para a temperaturas de teste. A presença deste aditivo promoveu um efeito de lubrificação entre as partículas de cimento dispersas no meio aquoso.

Na Figura 01 encontra-se representado o gráfico da viscosidade plástica em função da concentração dos aditivos estudados.

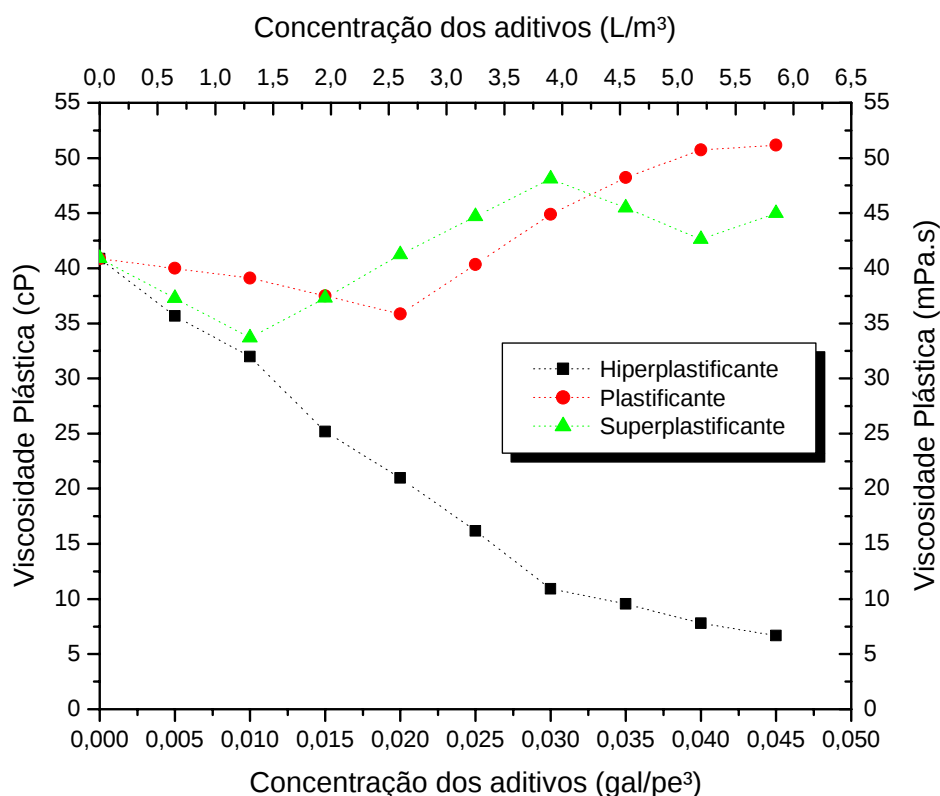


Figura 01 – Viscosidade plástica das pastas em função da concentração dos aditivos.

Uma análise comparativa foi realizada com os valores de viscosidade plástica das pastas aditivadas com plastificantes, superplastificantes e hiperplastificantes. Ficou claro que a aditivação do cimento Portland especial (CPP) com plastificante e superplastificante não é eficiente para promover reduções de viscosidade das pastas. Enquanto que as composições formuladas com hiperplastificante tiveram reduções significativas nos valores de viscosidade plástica para a temperatura de teste.

4.2. Limite de escoamento

Foi observado que não houve reduções nos valores do limite de escoamento (LE) para a maior parte das composições testadas, exceto para concentrações superiores a 0,030 gal/pé³ (3,9 L/m³). É conhecido que o poder de plastificação dos aditivos de plastificantes é baixo quando comparado com outros aditivos. Por isso, ele é classificado como plastificante de 1ª geração, devido à pequena redução dos parâmetros reológicos. Seus efeitos

de fluidificação são facilmente notados quando estes são adicionados em grandes quantidades. Porém, o excessivo retardo de pega que esse tipo de aditivo proporciona, limita sua aplicação para maiores dosagens.

Nas pastas aditivadas com superplastificante, não foi observado reduções nos valores de limite de escoamento das pastas. Foi notado que sempre houve aumento dos limites de escoamento das pastas para a temperatura de ensaio. O superplastificante utilizado possui um grupo aniônico SO_3 em sua estrutura molecular, que adsorve em torno das partículas positivas do cimento, quando estes se encontram em meio aquoso. Isso resulta em uma repulsão eletrostática entre as partículas de cimento. Foi esperado que esse mesmo comportamento se repetisse nas pastas em estudo, induzindo uma força dispersiva entre as partículas que provocaria um aumento na trabalhabilidade e na fluidez das pastas.

Foi observado que sempre houve redução do limite de escoamento das pastas aditivadas com hiperplastificante. Este aditivo possui grande efeito dispersivo em sistemas cimentícios. Ele é classificado como aditivo plastificante de 3ª geração. A grande redução nos valores de limite de escoamento deu-se por meio da influencia do hiperplastificante na hidratação das partículas de cimento. A adsorção das partículas do hiperplastificante dificultou a difusão da água e dos íons cálcio da interface cimento/solução, promovendo uma maior manutenção da fluidez por um maior tempo. Desta maneira, o aditivo promoveu uma significativa influencia na redução do limite de escoamento das pastas.

Na Figura 02 encontra-se representado o gráfico do limite de escoamento em função da concentração dos aditivos estudados.

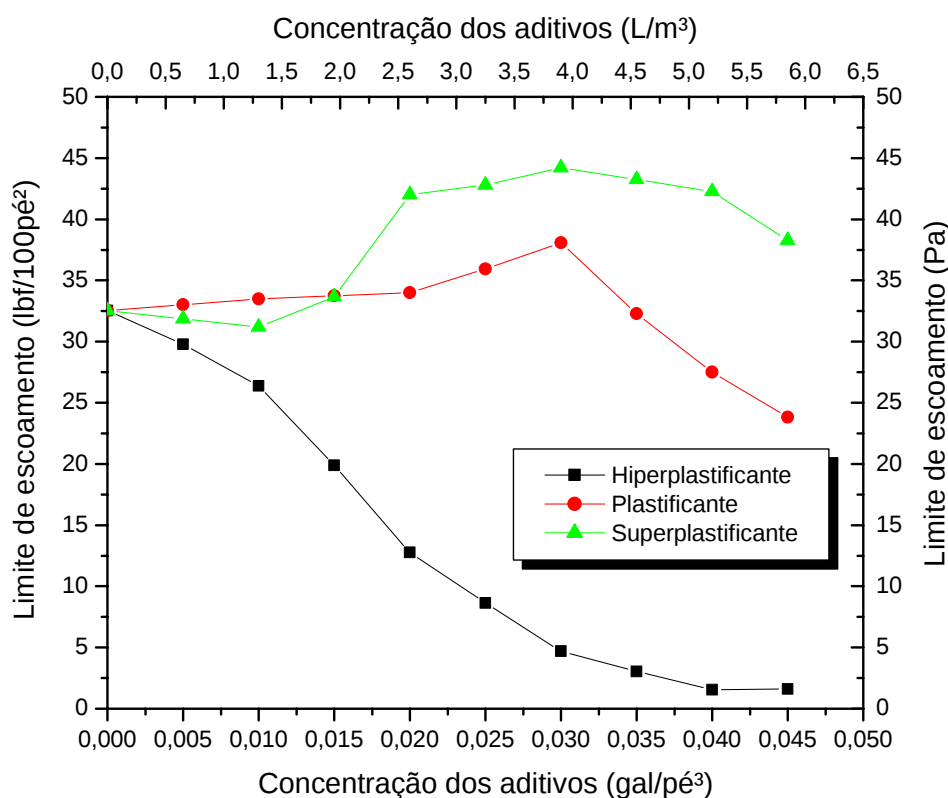


Figura 02 – Limite de escoamento das pastas em função da concentração dos aditivos.

Foi visto que, em quase sua maioria, todos os valores de limite de escoamento das pastas aditivadas com plastificante e superplastificante aumentaram em função do aumento da concentração dos aditivos para a temperatura de ensaio. No caso das pastas aditivadas com hiperplastificante, foi visto que todas as composições apresentaram limite de escoamento inferior as demais pastas.

4.3. Gel inicial

Foi observado que ocorreu um pequeno aumento nos valores de gel inicial das pastas, aditivadas com plastificante, quando foi observada cada composição individualmente. Como o tempo de repouso entre o estado de cisalhamento e o início novamente do estado de cisalhamento foi muito curto (Período 1 de repouso – 10 s),

não foi possível a formação de interações entre os componentes da pasta de cimento para promover valores maiores de géis iniciais.

Foi observado que a aditivação das pastas de cimento com superplastificante não reduziram os valores de gel inicial. Apesar do aditivo possuir grupos SO_3 , que interagem com as fases do cimento, principalmente com aluminato tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3 - C_3A$) e o ferro aluminato tetracálcico ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 - C_4AF$), essa interação ocasionou uma pequena formação de estruturas entre as fases e/ou partículas no intervalo sem cisalhamento durante o ensaio. Foi notado que para todas as composições testadas houve uma redução negativa dos valores de gel inicial, o que significa que os valores medidos foram aumentando em função da concentração de superplastificante devido à interação entre o aditivo e as partículas de cimento, como foi explicado anteriormente.

As pastas aditivadas com hiperplastificante apresentaram comportamento distinto daqueles observados com as pastas contendo plastificante e superplastificante. Foi observado que para a temperatura de teste houve redução nos valores de gel inicial para as diferentes composições de pastas. Quando a concentração de hiperplastificante foi aumentada, a diferença entre os valores de gel, para uma mesma composição, foi reduzida. Ficou claro que o hiperplastificante, por apresentar cadeias laterais longas, ocasionou um maior efeito repulsivo entre as partículas de cimento, evitando a formação de interações entre as partículas de cimento.

Na Figura 03 encontra-se representado o gráfico de gel inicial em função da concentração dos aditivos estudados.

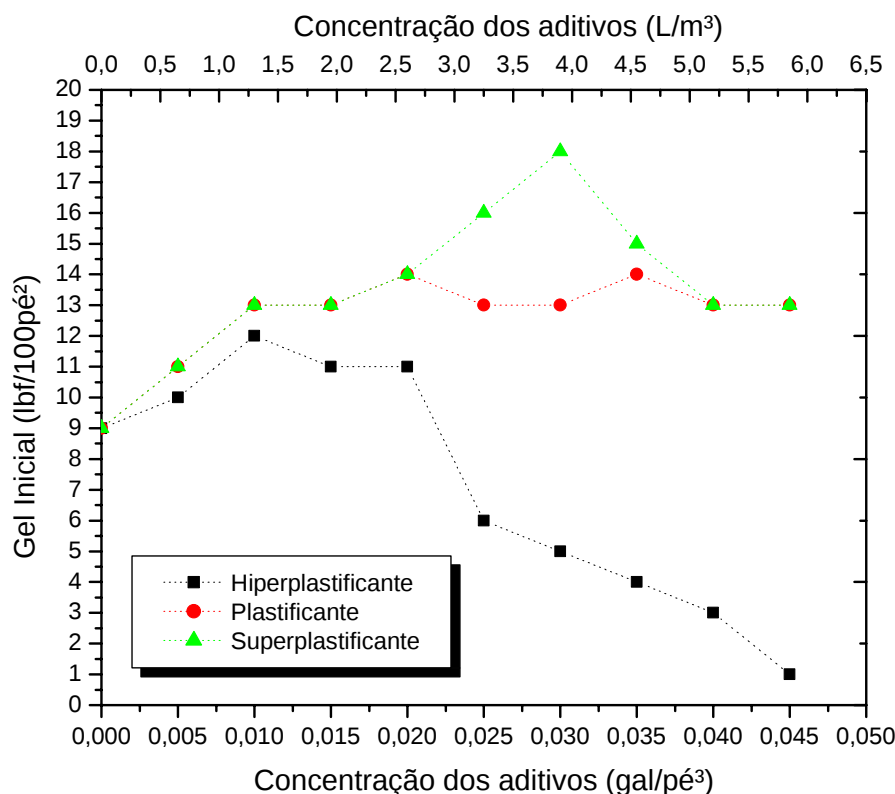


Figura 1 – Gel inicial das pastas em função da concentração dos aditivos.

4.4. Gel final

Foi possível observar que os valores de gel final foram alterados em função do aumento da concentração de plastificante presente nas pastas. Isso ocorreu porque houve a geração de uma estrutura tridimensional, denominada **gel**, suportada por ligações iônicas e ligações de hidrogênio, que foram responsáveis pela elevação da viscosidade do fluido tixotrópico, durante o período de repouso 2 – 10 min. Essa estrutura foi facilmente rompida com o aumento da concentração do aditivo, uma vez que estas ligações atrativas são fracas.

Foi observado que a adição de superplastificante para a temperatura estudada, houve um aumento significativo nos valores do gel para concentrações superiores a 0,020 gal/pé³ (2,3 L/m³). O superplastificante ao ser misturado na pasta de cimento pode permanecer livre ou se adsorver nas partículas de cimento. A adsorção

do superplastificante no C_3A ocorre em grande quantidade em poucos segundos, retardando a hidratação do mesmo. Na temperatura estudada, a concentração do aditivo provavelmente promoveu uma alteração do potencial iônico no meio, ocasionando um enrijecimento da estrutura tridimensional formada entre ele e as partículas de cimento, principalmente o C_3A e o C_4AF . A quantidade dessas fases em cimento Portland especial (CPP) chega a ser superior a 50 % em relação a cimentos tipo CP II Z 32 RS, utilizados na construção civil. Dessa forma, existe uma grande adsorção de superplastificante nas fases citadas, restando menores quantidades do aditivo para criarem o efeito repulsivo nas partículas de C_3S e C_2S . Por isso, foi notada a tendência a gelificação das pastas de cimento.

Foi notado um comportamento distinto dos valores de gel final das pastas aditivadas com hiperplastificante em relação àquelas formuladas com plastificante e superplastificante. Para todas as composições testadas, houve redução nos valores do gel final. O alto poder dispersante do hiperplastificante, promovido pelo efeito de impedimento estérico, interferiu nas interações interpartículas no tempo em que as pastas permaneceram em repouso. Foi notado, também, que não houve formação do estado gel, com manutenção do estado sol em condição estática, caracterizando a tixotropia como um fenômeno ausente para esse tipo de sistema. Isso significou que as pastas puderam permanecer maiores tempos em repouso sem alteração nos seus respectivos valores de viscosidade.

Na Figura 04 encontra-se representado o gráfico de gel final em função da concentração dos aditivos estudados.

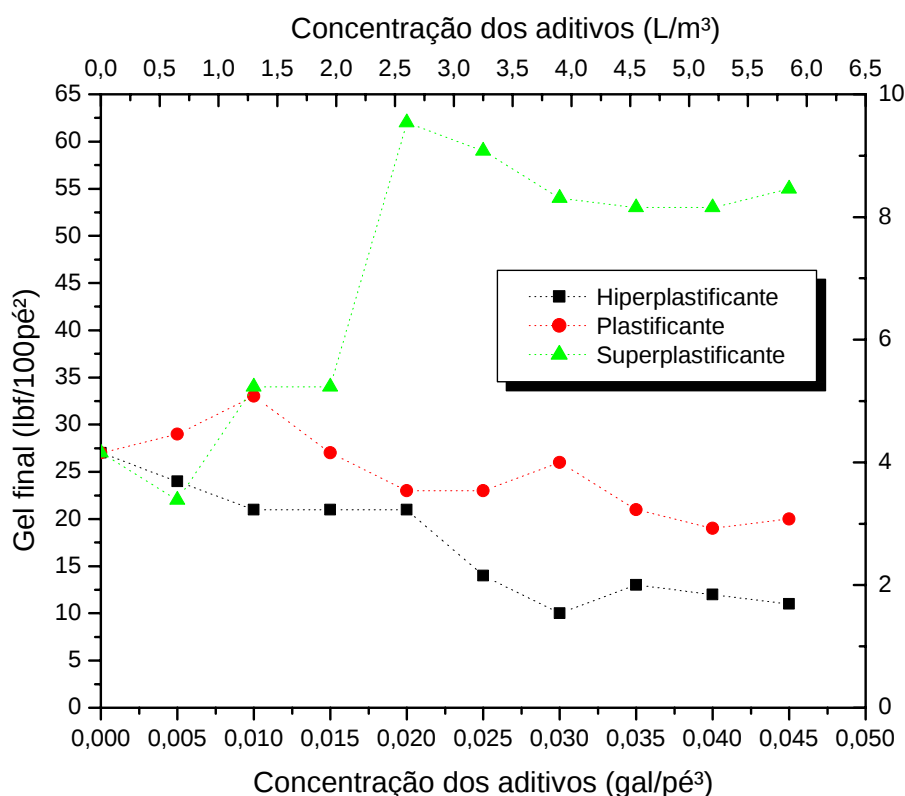


Figura 04 – Gel final das pastas em função da concentração dos aditivos.

5. CONCLUSÃO

Foi observado que a aditivação de pastas de cimento com plastificantes, em função do tipo de cimento, altera o comportamento reológico das mesmas. Contudo, para as composições, tipo de cimento e condições utilizadas nos ensaios foi observado que os aditivos plastificantes e superplastificantes não se apresentaram eficientes na redução da viscosidade das pastas. A presença dos mesmos não reduziram a fluidez do sistema, para as concentrações estudadas. A utilização do hiperplastificante mostrou-se eficaz para as condições de teste. Este aditivo promoveu o aumento da fluidez, redução da viscosidade plástica e limite de escoamento e diminuição da consistência das pastas, para a temperatura de ensaio.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer a Petróleo Brasileiro S/A – Petrobras, pelo suporte financeiro e a Companhia CIMESA-SE pelo fornecimento de cimento utilizado no trabalho.

7. REFERÊNCIAS

- AIAD, I. Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, n. 33, p. 1229–1234, 2003.
- COLLEPARDI M. Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete. *Cement and Concrete Composites*. v. 20, p. 103-112, 1998.
- 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.
- FLATT, R.J.; HOUST, Y.F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, n. 31(8), p. 1169 – 1176. 2001.
- GOUVÊA, P.C.V.M. *Cimentação Primária*, CEN-NOR 1994.
- GRIESSER, A. *Cement-superplasticizer interactions at ambient temperatures. Rheology, phase composition, pore water and heat of hydration of cementitious systems*. 2002. Tese (Doutorado). SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Zurich, 2002.
- GUILLOT, D. *Well cementing*, Edited by E.B. Nelson, Elsevier, 1990.
- HODNEA, H., SAASENB, A., O'HAGANA, A.B., WICKA, S.O. Effects of time and shear energy on the rheological behaviour of oilwell cement slurries. *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 1759 – 1766, ago. 2000.
- HSU, K-C., et al. Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability. *Cement and Concrete Composites*. v. 21. p. 425-430. 1999.
- HUYNH, H.T. "La compatibilité ciment-superplastifiant dans les bétons à haute performance: Synthèse bibliographique". *Bulletins des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 1996, 206(Nov-Dec): p. 63-73.
- JIANG, S.P., MUTIN, J.C., NONAT, A. *Cem. Concr. Res.*, n. 25(4), p. 779 – 778, 1995.
- KIHARA, Y. *O Estudo Mineralógico das Cinzas Volantes Brasileiras: Origem, Características e Qualidade*. São Paulo, Instituto de Geociências, 1983.
- LIMA, F.M. *Desenvolvimento de cimentos do tipo portland/materiais alternativos para cimentações de poços de petróleo*. 2004. 197 f. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2004
- 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.
- NEHDI, M., RAHMAN, M.-A. Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1993 – 2007, fev. 2004.
- NELSON, E.B. *Well Cementing*. Houston: Schlumberger Educational Services, 1990.
- NKINAMUBANZI, P.C. Some key factors that control the compatibility between naphtalene-based superplasticizers and ordinary portland cements. In 6th CANMET/ACI international conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, 2000, Paris: p. 33-54.
- NONAT, A. *Materials and Structures*, 27, 1994.
- RAMACHANDRAN, V. S, FELDMAN, R. F. Cement science. In: RAMACHANDRAN, V. S. *Concrete admixture handbook: properties science and technology*. Canada: Noyes Publication, p. 1 – 53, 1984.
- RIXON, M.R.; MAILVAGANAM, N. P. Chemical admixture for concrete. Ed. E & FN Spon, London, UK, 1999. 437p.
- ROSQUOËTA, F., ALEXISB, A., KHELIDJB, A., PHELIPOTB, A. Experimental study of cement grout: Rheological behavior and sedimentation. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 713 – 722, out. 2004.
- TATTERSAL, G.H., BANTILL, P.F.G. *The Rheology of Fresh Concrete*, Pitman Adv. Publ. Prog., London, 1983.
- THOMAS, J.E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo - Petrobrás*. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- UCHIKAWA, H., S. Uchida and S. Hanehara, II cement 1, 3-21, 1987.
- YAMADA, K., et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*. v. 30, p. 197 – 207, 2000.

ADDITION OF PLASTICIZERS TO OILWELL CEMENT SLURRIES: EVALUATION OF RHEOLOGICAL BEHAVIOR

The isolation of adjacent zones encountered during oilwell drilling is carried out by Portland-based cement slurries. The slurry is pumped into the annular position between the well and the casing. Its rheological behavior is a very important component for the cementing process. Nowadays, several alternative materials have been added to slurries for oilwell cementing, aiming at modifying and improving their properties, mainly the increase of fluidity. This can be achieved by using plasticizers additives, which are capable to bear different oilwell conditions, yielding compatible cement slurries and allowing enough time for the complete cementing operation. Hence the objective of this work was to study and characterize the rheological properties of Portland-based cement slurries, water and plasticizers at 71,1°C. The experiments were carried out in accordance to the practical recommendations of the API RP 10B guidelines. The results revealed a great efficiency and dispersive power of the third generation plasticizer. This additive promoted high fluidity without sedimentation. The increase in the concentration of the first and second generation plasticizers did not promote appropriated rheological properties. It was also verified that these additives were not compatible with the type of cement used in oilwell cementing.

Oil well cementing-1, Special Portland cement-2, Rheology-3, Plasticizers-4

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.